



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2009

**Joana Lia Cardoso de
Sousa**

**Novos materiais contendo polioxometalatos
suportados e sua aplicação em catálise oxidativa**



**Joana Lia Cardoso de
Sousa**

**Novos materiais contendo polioxometalatos
suportados e sua aplicação em catálise oxidativa**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Helena Isabel Seguro Nogueira, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Professora Doutora Ana Maria Vieira da Silva Viana Cavaleiro, Professora Catedrática do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro do POCI no âmbito do Apoio financeiro da FCT e do FSE no
III Quadro Comunitário de Apoio. âmbito do III Quadro Comunitário de
Apoio.

À minha Mãe e ao meu Avô Fernando

o júri

Presidente

Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin

Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Ana Maria Vieira da Silva Viana Cavaleiro

Professora Catedrática do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Ana Cristina Moreira Freire

Professora Associada com Agregação da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Professora Doutora Helena Isabel Seguro Nogueira

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Esta dissertação tornou-se o que hoje é devido a várias pessoas, e gostaria de lhes agradecer por tudo o que fizeram...

Às Professoras Doutoras Ana Cavaleiro e Helena Nogueira, obrigada pela orientação científica, por tudo o que me ensinaram, que me tornou melhor profissionalmente e não só, e por todas as oportunidades que me proporcionaram ao longo destes dois anos.

Ao Professor Doutor Mário Simões e à Doutora Isabel Vieira, obrigada pelo apoio na catálise e na escrita desta dissertação, pela constante disponibilidade e colaboração, e pelo interesse demonstrado ao longo do trabalho experimental.

A todos os colegas de trabalho, obrigada pelo acolhimento nos meus difíceis primeiros dias em Aveiro, pelo bom ambiente de trabalho e pela entreajuda sempre presente. Agradeço em especial ao Carlos, por me ter auxiliado no laboratório desde o 1º dia, principalmente na preparação das nanopartículas de sílica, e por todas as sessões de TEM partilhadas.

A todos os meus amigos que me acompanharam de perto durante este ano de mestrado, em especial à Leninha, à Paulinha, à Carminha e ao Sr. Araújo. Agradeço-lhes as inúmeras horas a ouvir os meus desabaços, o apoio e a confiança que me transmitiram sempre.

À minha família, obrigada por me apoiarem e me ajudarem a tornar no que hoje sou.

Ao Luís, obrigada por todo carinho, apoio, paciência e compreensão.

Por fim, agradeço ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro e ao CICECO por todas as facilidades concedidas para a realização deste trabalho experimental e à FCT pelo apoio financeiro concedido no âmbito do projecto POCI/QUI/58887/2004.

palavras-chave

Polioxometalatos, heteropolioxotungstos, materiais suportados, nanopartículas de sílica, catálise heterogénea, epoxidação, monoterpenos, peróxido de hidrogénio.

resumo

O presente trabalho insere-se no âmbito do Mestrado em Materiais Derivados de Recursos Renováveis, tendo como objectivo o desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogéneos para a oxidação de monoterpenos disponíveis a partir de fontes renováveis, utilizando peróxido de hidrogénio como agente oxidante. Os novos catalisadores heterogéneos são baseados em polioxometalatos (POMs) suportados em nanopartículas de sílica.

Utilizaram-se diversos POMs contendo metais de transição trivalentes: heteropolioxotungstos mono-substituídos com estrutura de Keggin e fórmula geral $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$ ($XW_{11}M$), onde $X = P, Si, B$ e $M = Fe^{III}, Mn^{III}$; um tungstofosfato do tipo sanduíche de fórmula $[(PW_9O_{34})_2Fe^{III}_4(H_2O)_2]^{6-}$ $[(PW_9)_2Fe_4]$; e um composto tri-substituído do tipo Keggin de fórmula $[SiW_9O_{37}\{Fe^{III}(H_2O)\}_3]^{7-}$ (SiW_9Fe_3). Todos estes compostos foram obtidos sob a forma de sais de potássio e caracterizados por espectroscopia de FT-IR e FT-Raman e termogravimetria.

Estes polioxotungstos foram suportados em nanopartículas de sílica, obtidas por hidrólise de tetraetilortossilicato (TEOS) com solução aquosa de amoníaco através de um método usando microemulsões aquoso-orgânicas. Os nanocompósitos de sílica dopada com POMs foram caracterizados por espectroscopia de FT-IR e FT-Raman, microscopia electrónica de transmissão (TEM) e de varrimento (SEM) e analisados por espectrometria de plasma acoplado indutivamente (ICP). Os resultados do estudo por espectroscopia e análise por ICP sugerem que os heteropolioxotungstos ficam imobilizados nas nanopartículas de sílica e mantêm a sua estrutura de Keggin ou sanduíche. Através de microscopia electrónica de transmissão e de varrimento foi possível caracterizar morfologicamente as nanopartículas de sílica dopadas com polioxometalatos, tendo-se observado nanoesferas com diâmetros entre 25 e 35 nm. Em alguns casos, os POMs estão encapsulados pela sílica formando estruturas do tipo *core-shell*, enquanto noutros casos, estão dispersos por toda a nanopartícula.

Os novos materiais preparados foram testados como catalisadores heterogéneos na epoxidação de alguns monoterpenóides, nomeadamente de geraniol, nerol e linalol, utilizando-se peróxido de hidrogénio como fonte de oxigénio.

No estudo da reacção de epoxidação de geraniol, todos os catalisadores heterogéneos sintetizados mostraram ter actividade catalítica. O melhor catalisador heterogéneo para esta reacção foi o $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$, com elevada selectividade para o 2,3-epoxigeraniol. Foram efectuadas duas reutilizações com três dos catalisadores heterogéneos mais activos, nomeadamente $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$, $K_6BW_{11}Fe/SiO_2$ e $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$.

Realizaram-se estudos preliminares para as reacções de epoxidação de nerol e linalol na presença dos catalisadores heterogéneos $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$, $K_4PW_{11}Mn/SiO_2$ e $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$.

keywords

Polyoxometalates, heteropolyoxotungstates, supported materials, silica nanoparticles, heterogeneous catalysis, epoxidation, monoterpenes, hydrogen peroxide.

abstract

This work is part of the MSc in Materials Derived from Renewable Resources and the objective is the development of heterogeneous catalytic systems for oxidation of monoterpenes available from renewable sources, using hydrogen peroxide as oxidizing agent. The new heterogeneous catalysts are based on polyoxometalates (POMs) supported in silica nanoparticles.

Several POMs containing transition metals were used: mono-substituted heteropolyoxotungstates with the Keggin structure and general formula $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$ ($XW_{11}M$), where $X = P, Si, B$ and $M = Fe^{III}, Mn^{III}$; a sandwich-type tungstophosphate of formula $[(PW_9O_{34})_2Fe^{III}_4(H_2O)_2]^{6-}$ $[(PW_9)_2Fe_4]$; and a tri-substituted Keggin-type compound of formula $[SiW_9O_{37}\{Fe^{III}(H_2O)\}_3]^{7-}$ (SiW_9Fe_3). All these compounds were obtained in the form of potassium salts and characterized by FT-IR and FT-Raman spectroscopy and thermogravimetry.

These polyoxotungstates were supported on silica nanoparticles, which were obtained by hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS) with aqueous ammonia using a method based on water-in-oil (w/o) microemulsions. The nanocomposites of silica doped with POMs were characterized by FT-IR and FT-Raman spectroscopy, scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy and analyzed by inductively coupled plasma spectrometry (ICP). The results of the spectroscopic studies and analysis by ICP suggest that the heteropolyoxotungstates are immobilized in silica nanoparticles and maintain the Keggin or sandwich structure. Using scanning and transmission electron microscopy it was possible to characterize the morphology of silica nanoparticles doped with polyoxometalates as nanospheres with diameters between 25 and 35 nm. In some cases, POMs are encapsulated by the silica forming core-shell nanoparticles, while in other cases, they are dispersed throughout the nanoparticle.

The new materials prepared were tested as heterogeneous catalysts for the epoxidation of monoterpenes, namely geraniol, nerol and linalool, using hydrogen peroxide as the oxygen source.

All synthesized heterogeneous catalysts have shown catalytic activity for geraniol epoxidation. The best heterogeneous catalyst for this reaction was $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$, with high selectivity for 2,3-epoxygeraniol. Two catalytic cycles were made with three of the most active heterogeneous catalysts, namely $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$, $K_6BW_{11}Fe/SiO_2$ and $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$.

Preliminary studies were made on the nerol and linalool epoxidation in the presence of the heterogeneous catalysts $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$, $K_4PW_{11}Mn/SiO_2$ and $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$.

Índice

Abreviaturas	xvii
1.INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1.TERPENOS	3
1.1.1.Monoterpenos	4
1.1.2.Principais fontes de terpenos	5
1.1.3.Epoxidação catalítica de terpenos	6
1.2.MATERIAIS NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM POLIOXOTUNGSTATOS SUPPORTADOS EM SÍLICA	12
1.2.1.Polioxotungstatos utilizados	12
1.2.2.Materiais nanoestruturados e suas aplicações	14
2.SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POM/SiO₂	21
2.1.SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE POM/SiO ₂	23
2.2.CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE FT-IR E FT-RAMAN	24
2.3.CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	32
2.4.ANÁLISE POR ICP	34
3.APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POM/SiO₂ NA EPOXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS	37
3.1.EPOXIDAÇÃO DE GERANIOL	39
3.1.1.Resultados catalíticos	39
3.1.2.Recuperação e reutilização dos catalisadores heterogêneos	45
3.2.EPOXIDAÇÃO DE NEROL	50
3.3.EPOXIDAÇÃO DE LINALOL	52

4.CONCLUSÕES	59
5.PARTE EXPERIMENTAL	63
5.1.SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS DE POM/SiO ₂	65
5.2.REACÇÕES DE OXIDAÇÃO	66
5.2.1.Epoxidação de geraniol	66
5.2.1.1.Reutilização dos catalisadores heterogéneos	67
5.2.1.2.Quantificação do H ₂ O ₂	67
5.2.2.Epoxidação de nerol	68
5.2.3.Epoxidação de linalol	69
5.3.INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODOS	69
6.BIBLIOGRAFIA	71

Abreviaturas

BHT	2,6-di- <i>terc</i> -butil-4-metilfenol
DO	Dador de oxigénio
FT	Transformadas de Fourier
GC	Cromatografia gasosa
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa
HDTMA	Hexadeciltrimetilamónio
ICP	Espectrometria de plasma acoplado indutivamente
IV	Infravermelho
POM(s)	Polioxometalato(s)
POM/SiO ₂	Polioxometalato suportado em nanopartículas de sílica
(PW ₉) ₂ M ₄	Tungstofosfato do tipo sanduíche [(PW ₉ O ₃₄) ₂ M ₄ (H ₂ O) ₂] ⁿ⁻ , onde M = metal de transição
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
SiW ₉ M ₃	Tungstossilicato tri-substituído [SiW ₉ O ₃₇ {M(H ₂ O)} ₃] ⁿ⁻ , onde M = metal de transição
TBA	Tetra- <i>n</i> -butilamónio
TBHP	Hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo
TEM	Microscopia electrónica de transmissão
TEOS	Tetraetilortossilicato
TMOS	Tetrametoxissilano
XW ₉	Anião trilacunar [XW ₉ O ₃₄] ⁿ⁻ , onde X = P, Si, B, etc.
XW ₁₁	Anião monolacunar [XW ₁₁ O ₃₉] ⁿ⁻ , onde X = P, Si, B, etc.
XW ₁₁ M	Aniões mono-substituídos [XW ₁₁ M(H ₂ O)O ₃₉] ⁿ⁻ , onde X = P, Si, B e M = Fe ^{III} , Mn ^{III}
XW ₁₂	Aniões de Keggin [XW ₁₂ O ₄₀] ⁿ⁻ , onde X = P, Si, B, etc.

1

Introdução geral

A biomassa vegetal pode ser usada para extração e produção de produtos de química fina (fragrâncias e sabores, produtos farmacêuticos, pigmentos, moléculas bioativas). Em particular, podem-se obter produtos de química fina a partir de óleos essenciais (terpenos) [1]. Os terpenos constituem uma vasta família de produtos naturais e representam uma base sustentável e versátil para manufatura de outros compostos novos e valiosos, com importância comercial, para a produção industrial de fragrâncias, perfumes, sabores e fármacos, assim como de intermediários sintéticos úteis e unidades estruturais quirais [1].

Cerca de 90% dos processos químicos correntes, em particular os utilizados para a produção de produtos químicos especializados e em grande escala, são catalíticos [2]. Uma ferramenta para produzir produtos de química fina a partir de biomassa de uma forma mais sustentável passa pela adoção de novos processos catalíticos que assentem na substituição da catálise homogênea (hoje em dia a mais praticada) pelo uso de catalisadores heterogêneos [1-4]. Os processos catalíticos heterogêneos estão associados à fácil separação, regeneração e reutilização do catalisador [2] e podem contribuir para resolver o problema de eliminação de resíduos, além de evitar ou simplificar passos como a separação, neutralização, reciclagem, etc. [1].

No presente capítulo pretende-se contextualizar o trabalho experimental realizado para esta dissertação. Assim, começa-se por fazer uma abordagem sobre a família dos terpenos e em particular a classe dos monoterpenos, tendo como ideia base a sua conversão catalítica para a obtenção de novos produtos de valor acrescentado. Para além disso, apresentam-se os polioxotungstatos utilizados na síntese de materiais nanoestruturados por incorporação em nanopartículas de sílica, os quais foram estudados como catalisadores heterogêneos na epoxidação de alguns monoterpenóides com H_2O_2 .

1.1. TERPENOS

Os terpenos são hidrocarbonetos que contêm uma ou mais ligações duplas; os seus derivados oxigenados (como álcoois, aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos), naturais ou sintéticos, são chamados terpenóides [4].

Nas plantas, os terpenos são em geral constituídos por várias unidades de isopreno (Figura 1) unidas de forma regular através de condensação cabeça-cauda, a chamada “regra do isopreno”

[1,5]. Com base nesta regra genérica, os terpenos são classificados de acordo com o número de unidades de isopreno que os constituem (Tabela 1) [5].

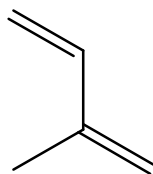


Figura 1 – Estrutura química do isopreno (2-metilbuta-1,3-dieno).

Tabela 1 – Classificação de terpenos de acordo com o número de unidades de isopreno.

Classificação	Unidades de isopreno	Átomos de carbono
Hemiterpenos	1	5
Monoterpenos	2	10
Sesquiterpenos	3	15
Diterpenos	4	20
Sesterpenos	5	25
Triterpenos	6	30
Tetraterpenos	8	40
Politerpenos	<i>n</i>	<i>n</i> x 5

Todos os terpenos podem ser obtidos por condensação, ciclização e/ou rearranjo de um número definido de precursores partilhando uma via biossintética comum. No entanto, apresentam uma enorme diversidade estrutural que depende do número de átomos de carbono (normalmente múltiplos de cinco), dos arranjos isoméricos e das configurações estereoquímicas [5].

1.1.1.Monoterpenos

Estão documentados aproximadamente 1500 monoterpenos [6], que podem ser acíclicos, bi- ou tricíclicos (Figura 2), com graus de insaturação variáveis até três ligações duplas [7].

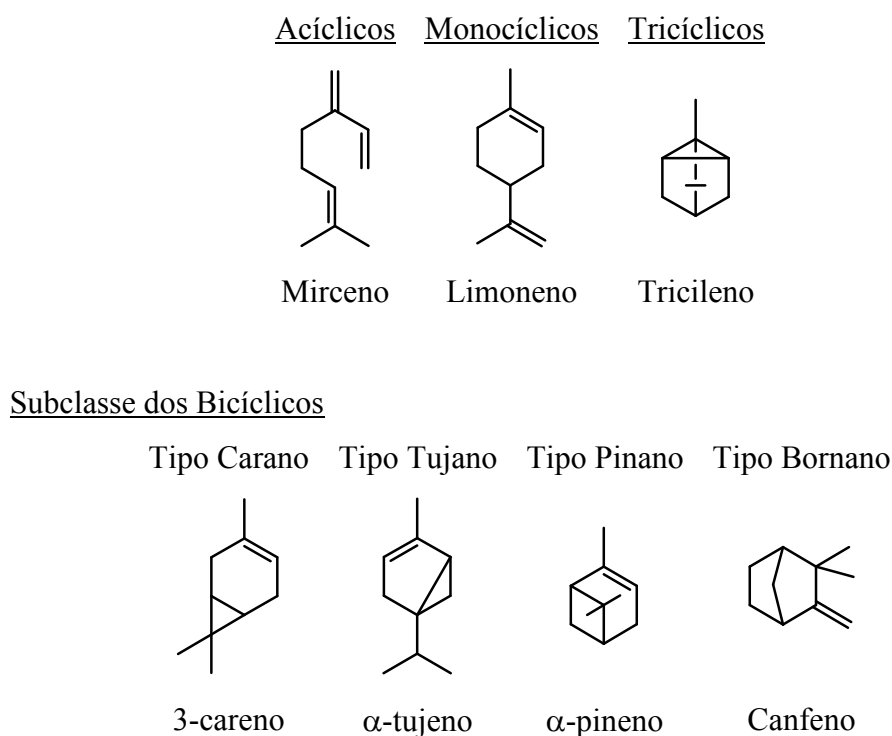


Figura 2 – Estruturas químicas de alguns componentes da classe dos monoterpenos.

Os monoterpenos são extremamente diversificados, não só pela variedade dos seus esqueletos básicos, mas também devido à presença de centros quirais em todo o esqueleto, o que origina um largo número de estereoisómeros, e devido à imensa variedade de derivados oxigenados (álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos) que podem ser obtidos a partir destes esqueletos básicos. Uma característica importante deste grupo de compostos terpénicos é a facilidade com que o esqueleto básico se pode interconverter, dando origem a outro monoterpene (ou seu derivado) a partir de qualquer precursor abundante [5].

1.1.2.Principais fontes de terpenos

As fontes mais importantes de terpenos são os óleos essenciais e, em particular, as óleo-resinas da terebentina extraídas de coníferas e do terebinto [1,4].

Os óleos essenciais são constituídos predominantemente por monoterpenos com uma pequena fracção de sesquiterpenos [5]. Os outros terpenos são componentes de bálsamos, resinas, ceras e borrachas. Estes óleos são a fracção etérea volátil extraída de uma planta ou parte dela (folhas, casca, tronco, flores, frutos, etc.) por um método de separação físico – extracção (prensagem) a frio, destilação por arrastamento de vapor, infusão, extracção líquida,

destilação simples sob vácuo ou uma combinação destas técnicas. Para a maior parte das plantas, os óleos essenciais representam a parte odorífera do material da planta e, por isso, estes óleos têm sido tradicionalmente associados à indústria de fragrâncias e sabores. Contudo, estes produtos naturais encontram-se numa variedade muito larga de aplicações como cosméticos e fármacos, insecticidas, polímeros e outras áreas [7].

A terebentina é o termo comum dado à fracção volátil isolada da resina do pinho e é o óleo essencial mais produzido em todo o mundo, constituindo uma fonte privilegiada para aplicações que requerem fornecimentos em grande escala [5]. A composição química da terebentina depende fortemente da espécie e idade da árvore, da localização geográfica e do procedimento utilizado para a isolar. Porém, em geral, é composta principalmente por alguns monoterpenos ($C_{10}H_{16}$), nomeadamente o α -pineno (45-97%) e o β -pineno (0,5-28%), com menores quantidades de outros monoterpenos [5].

1.1.3. Epoxidação catalítica de terpenos

Recentemente, vários processos catalíticos em condições homogêneas foram desenvolvidos para a produção de produtos valiosos a partir de terpenos pelos grupos de Química Inorgânica e de Química Orgânica do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, usando polioxometalatos (POMs) e metaloporfirinas como catalisadores [8-12]. Tendo em conta o trabalho experimental descrito nesta dissertação, seguidamente apenas se abordam as reacções de epoxidação de monoterpenos com H_2O_2 catalisadas por POMs.

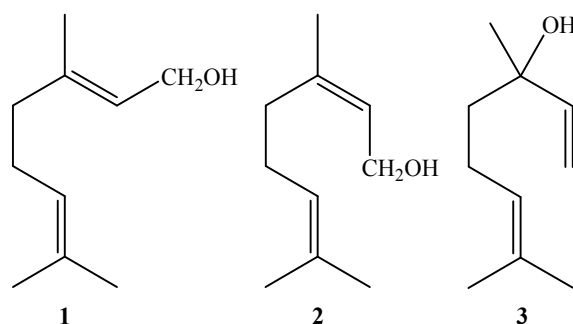


Figura 3 – Estruturas dos monoterpenóides estudados.

O geraniol (1), o nerol (2) e o linalol (3) são os três álcoois monoterpénicos utilizados nos estudos de catálise oxidativa com H_2O_2 desenvolvidos neste trabalho experimental. Estes

monoterpenóides são encontrados em diversos óleos essenciais de plantas [1,4,7] e são exemplos de terpenos amplamente utilizados desde a antiguidade, devido ao seu odor floral fresco, como fragrâncias e sabores, em perfumaria e produtos farmacêuticos.

As reacções de epoxidação são muito importantes no laboratório, assim como na indústria química, porque proporcionam uma tecnologia interessante para a produção de epóxidos. Os epóxidos são largamente usados como matérias-primas para epoxi-resinas, tintas, tensioactivos, e são intermediários em síntese orgânica [13].

Vários trabalhos recentes destacam a importância do uso de catalisadores e oxidantes mais benignos para o ambiente em todos os tipos de reacções de oxidação [14-16]. Na Tabela 2 são apresentados alguns exemplos de oxidantes (dadores de oxigénio, DO) que podem ser considerados em química fina [17,18].

Tabela 2 – Oxidantes dadores de oxigénio.

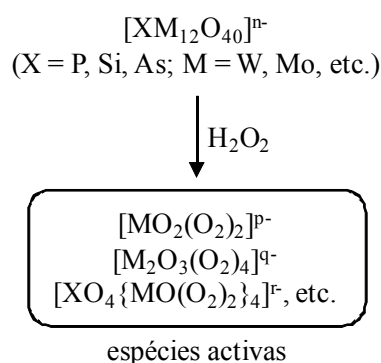
DO	Oxigénio activo (%)	Subproduto / Observações
O ₂	100	Nenhum. Ainda não existe qualquer sistema não radicalar comercialmente viável.
H ₂ O ₂	47 ^(a)	H ₂ O. Interessante do ponto de vista ambiental.
O ₃	33,3	O ₂ . Potencialmente interessante do ponto de vista ambiental. Corrosivo. Armazenamento difícil.
NaClO	21,6	Cl ⁻ . Sais inorgânicos. Produtos clorados tóxicos e cancerígenos.
<i>t</i> -BuOOH	17,8	<i>t</i> -BuOH. Comercialmente importante em oxigenação catalítica.
KHSO ₅	10,5	HSO ₄ ⁻ . Dá origem a sais inorgânicos indesejáveis.
ClC ₆ H ₄ CO ₃ H (<i>m</i> -CPBA)	10,2	ClC ₆ H ₄ CO ₂ H. Muito caro.
NaIO ₄	7,5	IO ₃ ⁻ . Sal inorgânico indesejável.
C ₆ H ₅ IO (PhIO)	7,3	C ₆ H ₅ I. As oxidações catalisadas por metais são bastante selectivas, mas o custo é elevado.
C ₆ F ₅ IO (PFIB)	5,2	C ₆ F ₅ I. O mesmo que para C ₆ H ₅ IO.

^(a)Calculado em H₂O₂ a 100%.

O peróxido de hidrogénio aquoso é um oxidante ideal, porque gera apenas água como subproduto, tem um elevado teor em oxigénio (47%), é relativamente barato e existem métodos seguros de armazenamento e utilização [14]. Assim, a descoberta de um catalisador eficiente e a escolha das condições reaccionais são as chaves para realizar um processo oxidativo ideal.

Os POMs são catalisadores eficientes muito utilizados nas oxidações com H_2O_2 . A versatilidade química destes compostos tem levado a várias aplicações nos campos da química estrutural, química analítica, ciência dos materiais, medicina, electroquímica e fotoquímica. Especialmente, a utilização catalítica dos POMs tem atraído muita atenção, devido às suas propriedades ácidoicas e redox poderem ser controladas ao nível molecular [13]. Os vários sistemas catalíticos para epoxidação com H_2O_2 catalisada por POMs podem ser, globalmente, classificados em dois grupos, de acordo com aspectos mecanísticos e estruturais dos POMs [19]:

- i. Precursores de peroxometalatos (Esquema 1): as espécies peroxo monomérica, dimérica e tetramérica são geradas pela reacção de POMs com H_2O_2 em solução aquosa e podem catalisar reacções de epoxidação. Os POMs actuam como precursores do catalisador;



Esquema 1 (adaptado da Ref. [13])

- ii. POMs substituídos por metais de transição: os POMs substituídos por metais de transição podem ser estáveis oxidativa e hidroliticamente, e vários tipos de centros cataliticamente activos podem ser introduzidos. Estes centros influenciam a actividade catalítica e a selectividade para a epoxidação.

Vários POMs substituídos por metais de transição podem catalisar reacções de epoxidação com H_2O_2 de forma eficiente, sob condições suaves [13,17,20]. A heterogeneização deste tipo de catalisadores é um campo de pesquisa activo e desejável, visto que constitui um passo adicional no desenvolvimento de processos químicos ambientalmente benignos. Os catalisadores imobilizados em suportes sólidos têm atraído muita atenção nos últimos anos, devido às óbvias vantagens na sua recuperação e posterior reutilização em novos ciclos

catalíticos. Estes sistemas podem, nomeadamente estabilizar o catalisador levando à obtenção de uma selectividade melhor e originar processos químicos com pouco desperdício [21,22].

Até à data são poucos os trabalhos publicados sobre a epoxidação de geraniol, nerol e linalol na presença de POMs substituídos por metais de transição. R. Neumann *et al.* [23,24] desenvolveram um sistema homogéneo para a epoxidação de geraniol e linalol usando H_2O_2 a 30% como agente oxidante e um POM do tipo sanduíche de fórmula $[\text{WZnMn}^{\text{II}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ como catalisador. As condições reaccionais utilizadas foram: 1 μmol de catalisador, 1 mmol de substrato e 2 mmol de oxidante em 1 mL de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, à temperatura ambiente. O geraniol foi oxidado com elevada regiosselectividade ao 2,3-epóxido (96%) com conversão de 96%, observando-se a formação de pequenas quantidades de geranial (3%) e de 6,7-epóxido (< 1%). O linalol, por sua vez, foi oxidado com 90% de conversão, originando o 2,3-epóxido com selectividade de 63% e o 6,7-epóxido com selectividade de 37%.

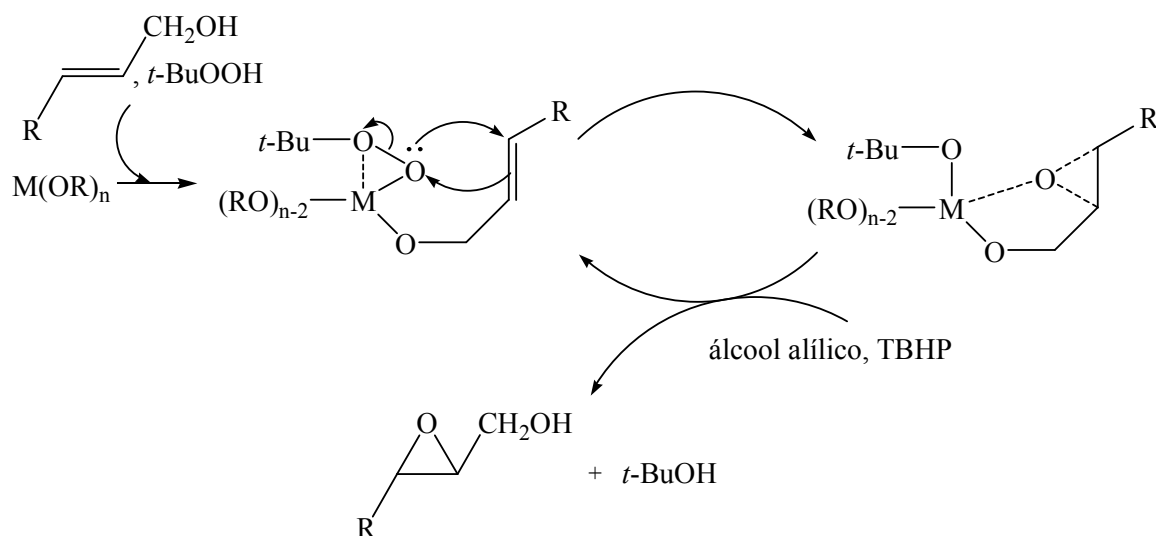
R. Neumann *et al.* [25] testaram ainda POMs do tipo sanduíche, nomeadamente $[\text{WZnM}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{9-}$ [$\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$], como catalisadores na epoxidação selectiva de geraniol com H_2O_2 a 30% num sistema bifásico aquoso/orgânico. As reacções foram efectuadas em 0,50 mL de uma mistura 1:1 de água e diclorometano, com 0,50 mmol de substrato, 0,50 μmol de catalisador e 1,0 mmol de H_2O_2 a 30%, a cerca de 20 °C durante 3 h. Nestas condições reaccionais, o geraniol foi oxidado com conversão superior a 95% e selectividade acima de 95% para o 2,3-epoxigeraniol.

No nosso grupo de investigação têm sido efectuados estudos com base na preparação de novos catalisadores com POMs mono-substituídos do tipo Keggin que, sejam eficientes para a oxidação de monoterpenos [9,26-28]. Um dos trabalhos publicados [9] apresenta o uso do heteropolioxotungstato $[\text{BW}_{11}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ como catalisador nas reacções de oxidação de geraniol e nerol, em acetonitrilo, com H_2O_2 a 30% como oxidante. Este polianião foi obtido sob a forma de sal de tetra-*n*-butilamónio (TBA) ou de hexadeciltrimetilamónio (HDTMA). As reacções de oxidação destes dois substratos, à temperatura ambiente e protegidas da luz, originaram principalmente o 2,3-epóxido, com conversões que podem chegar aos 96%, com 86% de selectividade, dependendo das condições reaccionais.

O geraniol e o nerol apresentam duas ligações duplas, ambas tri-substituídas, mas a densidade electrónica da dupla ligação $\text{C}_2\text{--C}_3$ é significativamente enfraquecida pelo carácter indutivo do grupo OH, aceitador de electrões, em comparação com a dupla ligação $\text{C}_6\text{--C}_7$ [9]. A epoxidação preferencial na posição $\text{C}_2\text{--C}_3$ tem sido explicada pela formação de um complexo

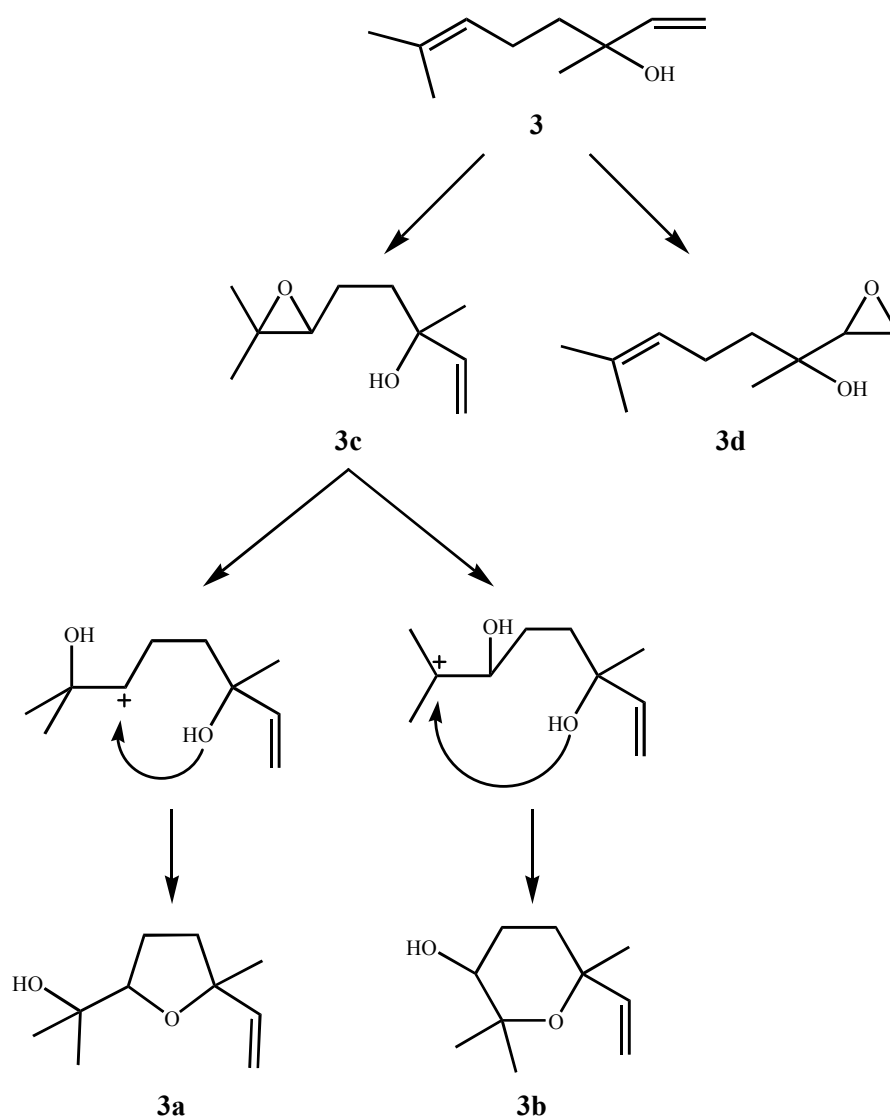
envolvendo o centro metálico, o oxidante e o substrato, que pode coordenar-se através do grupo hidroxilo.

No Esquema 2 é apresentado o mecanismo proposto por K.B. Sharpless e T. Katsuki [29,30] para a epoxidação de álcoois alílicos catalisada na presença de um alcóxido metálico (que pode ser adaptado a outros catalisadores) usando hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP), verificando-se que há a transferência de um oxigênio electofílico do intermediário do tipo peroxo para a ligação dupla do álcool alílico.



Esquema 2 – Epoxidação de álcoois alílicos catalisada na presença de um alcóxido metálico (adaptado da Ref. [30]).

O linalol (**3**) é transformado num derivado do tetra-hidrofurano **3a** e num derivado do tetra-hidropirano **3b**. Estes dois éteres cíclicos são formados via ciclização intramolecular do 6,7-epóxido (**3c**) resultante da epoxidação do linalol, como é mostrado no Esquema 3 [31].



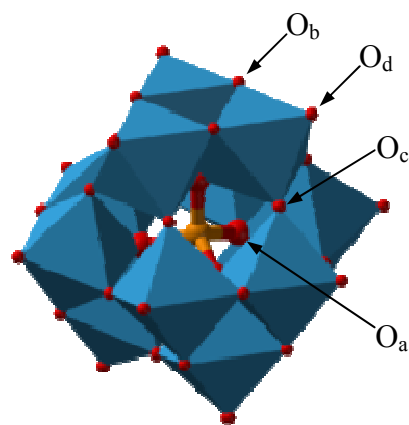
Esquema 3 – Epoxidação de linalol (**3**) e possíveis vias para a formação dos dois éteres cíclicos (**3a** e **3b**).

Em comparação com a oxidação de geraniol e de nerol, onde as ligações duplas alílicas são preferencialmente epoxidadas, a ligação dupla interna do linalol é mais facilmente epoxidada do que a ligação dupla alílica. A coordenação do metal do catalisador ao grupo hidroxilo primário do geraniol e do nerol ocorre mais facilmente do que ao grupo hidroxilo terciário do linalol [31].

1.2. MATERIAIS NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM POLIOXOTUNGSTATOS SUPPORTADOS EM SÍLICA

1.2.1. Polioxotungstatos utilizados

A estrutura de Keggin (Figura 4) consiste num tetraedro central XO_4 partilhando oxigénios com quatro grupos M_3O_{13} (formados por três octaedros MO_6 ligados entre si através de átomos de oxigénio) [32]. Os aniões de Keggin têm a fórmula geral $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (XM_{12}), onde X pode ser um não metal ou um semi-metal (por exemplo, P^V , Si^{IV} , B^{III}), um metal de transição ou do bloco *p* (por exemplo, Co^{II} , Fe^{III} , Al^{III}) e $M = Mo, W$ [33]. No trabalho experimental descrito nesta dissertação apenas se utilizaram polioxoaniões com W, pelo que daqui para a frente apenas serão referidos os polioxotungstatos. Também serão apenas abordados os isómeros α , uma vez que são os mais estáveis e os que, geralmente, são usados para estudos catalíticos [33]. Por esta razão o prefixo α - será omitido no resto do texto.



- O_a – oxigénio partilhado entre cada três octaedros do grupo W_3O_{13} e o grupo XO_4
- O_b – oxigénio partilhado entre octaedros do mesmo grupo W_3O_{13}
- O_c – oxigénio partilhado entre octaedros de diferentes grupos W_3O_{13}
- O_d – oxigénio de cada octaedro MO_6 não partilhado, oxigénio terminal

Figura 4 – Representação do isómero α de um anião de Keggin, $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ (XW_{12}).

A partir do anião de Keggin podem-se obter diversas estruturas lacunares por remoção de um ou mais octaedros [34]. O anião monolacunar $[XW_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$ (XW_{11}) resulta da remoção de um grupo WO^{4+} (um W conjuntamente com o seu oxigénio terminal), originando uma lacuna com 5 átomos de oxigénio potencialmente coordenantes. Os polianiões trilacunares $[XW_9O_{34}]^{(n+6)-}$ (XW_9) derivam da remoção de três octaedros

(fragmento $W_3O_6^{6+}$) do anião de Keggin. Se forem removidos três W de três grupos W_3O_{13} diferentes estamos perante uma estrutura do tipo A- XW_9 ; se forem removidos três W do mesmo grupo W_3O_{13} estamos perante uma estrutura do tipo B- XW_9 (Figura 5) [35]. Estas espécies químicas são potencialmente coordenantes e originam complexos diversos, designadamente com catiões de metais de transição.

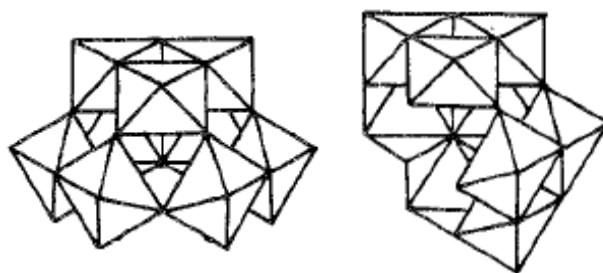


Figura 5 – Estruturas de XW_9 do tipo A (esquerda) e do tipo B (direita).

Os complexos metálicos representados pela fórmula $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$ ($XW_{11}M$) derivam dos aniões monolacunares XW_{11} por ocupação da lacuna pelo metal M. Neste trabalho experimental sintetizaram-se vários aniões de Keggin mono-substituídos $XW_{11}M$, onde X = P, Si e B e M = Fe^{III} e Mn^{III} .

No caso dos polioxotungstatos, as estruturas do tipo A- ou B- XW_9 dependem muito do heteroátomo X na formação de complexos metálicos. Assim, com X = Si, obtém-se um composto tri-substituído do tipo Keggin com fórmula geral $B-[SiW_9O_{37}\{M(H_2O)\}_3]^{n-}$ (SiW_9M_3), M = metal de transição [36].

Muitos tungstofosfatos do tipo sanduíche, tendo a fórmula geral $B-[(PW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2]^{n-}$ $[(PW_9)_2M_4]$, M = metal de transição, são facilmente obtidos em solução aquosa por reacção de quantidades apropriadas do anião de Keggin trilacunar B- PW_9 e de iões de metais de transição. A estrutura molecular deste tipo de aniões baseia-se na ligação de duas sub-unidades de Keggin trilacunares B- PW_9 através de uma “cintura” de quatro iões metálicos (Figura 6) [37].

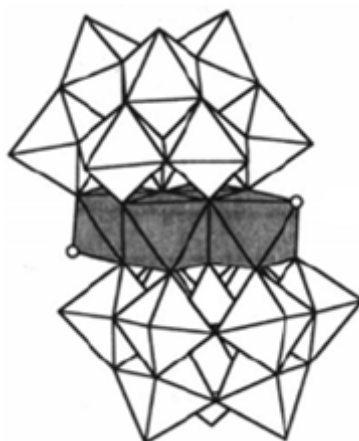


Figura 6 – Representação poliédrica da estrutura do anião do tipo sanduíche $[(PW_9)_2M_4]$. Cada octaedro escuro representa um grupo MO_6 e os círculos abertos correspondem a átomos de oxigênio das moléculas de água coordenadas.

No caso dos polioxotungstatos a maior parte das estruturas conhecidas podem ser relacionadas com a do anião de Keggin ou com fragmentos lacunares deste.

1.2.2. Materiais nanoestruturados e suas aplicações

No presente trabalho, foram preparadas nanopartículas de sílica suportando polioxotungstatos via hidrólise e polimerização de tetraetilortossilicato (TEOS) dentro de micelas invertidas [38,39].

A sílica é um suporte atraente, porque é quimicamente inerte, termicamente estável, inofensivo e barato [40].

As microemulsões aquoso-orgânicas (w/o, *water-in-oil*) têm sido largamente usadas para sintetizar nanopartículas de vários tipos [41,42], de tamanho uniforme. O sistema aplicado é isotrópico e termodinamicamente estável e consiste em três componentes principais: água, solvente orgânico e uma molécula anfifílica, chamada tensioactivo [41]. Os tensioactivos não iónicos consistem numa parte hidrofílica, por exemplo do tipo polioxietileno com um grupo hidroxilo terminal (“cabeça”), e numa cadeia hidrocarbonada como parte hidrofóbica (“cauda”) (Figura 7).

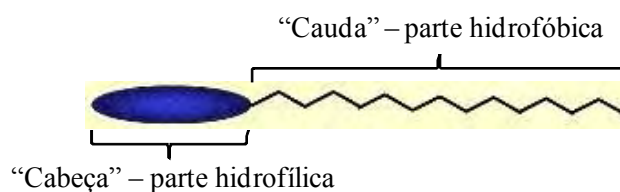


Figura 7 – Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.

Uma propriedade importante dos tensoativos é a tendência para formar micelas. Nas micelas invertidas (Figura 8), as moléculas do tensoativo envolvem a substância hidrofílica (água). As “cabeças” hidrofílicas ficam em contacto com a água e as “caudas” hidrofóbicas ficam em contacto com o solvente orgânico, blindando as gotículas de água e impedindo desta forma que estas coalesçam quando chocam entre si.

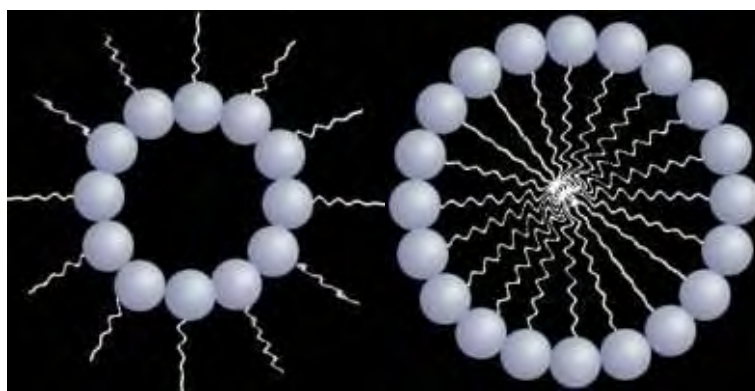


Figura 8 – Comparação entre micelas invertidas (esquerda) e micelas ditas normais (direita).

O tensoativo utilizado neste trabalho foi o triton X-100 (Figura 9). O triton X-100 é um tensoativo não iónico. Está descrito que os tensoativos não iónicos afectam o tamanho das partículas e o processo de agregação [41].

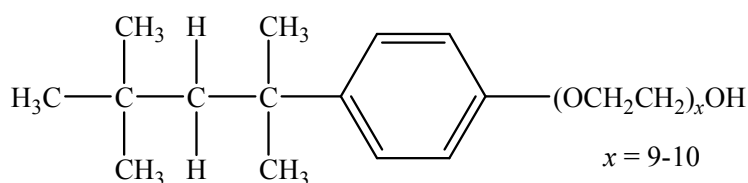


Figura 9 – Estrutura química do triton X-100.

As micelas (nanogotículas de água) presentes na fase orgânica em excesso servem como nanorreactores para a síntese de nanopartículas de diferentes tipos de materiais [41]. A forma dessas nanogotículas de água é esférica.

No sistema utilizado neste trabalho experimental também se utilizou um co-tensioactivo, o 1-octanol. Este co-tensioactivo serviu para reforçar a função do tensioactivo na formação das inúmeras micelas. Como o tamanho das partículas depende do tamanho das nanogotículas formadas, também vai ser afectado pelo tensioactivo, co-tensioactivo e pela razão água/tensioactivo (em geral, quanto mais elevada for esta razão, maior o tamanho das partículas obtidas). O uso de álcoois de cadeia longa como co-tensioactivos com longas cadeias hidrocarbonadas corresponde a um aumento da quantidade de tensioactivo (correspondendo a uma diminuição da razão água/tensioactivo), o qual leva a uma diminuição do tamanho das partículas [39].

A hidrólise do TEOS ocorre por acção de amoníaco aquoso. As pequenas gotículas de água, contendo quer TEOS, quer NH_3 , continuamente em movimento colidem umas com as outras [39], e então nanopartículas de sílica dopadas com polioxotungstatos são formadas.

Na Tabela 3 apresentam-se os resultados mais relevantes de uma pesquisa bibliográfica (2009-2001), em que se pretende actualizar o conhecimento já existente no que se refere a materiais baseados em POMs suportados em sílica e suas aplicações. A pesquisa centrou-se nos polioxotungstatos do tipo Keggin substituídos por metais de transição e do tipo sanduíche.

Tabela 3 – Materiais baseados em polioxotungstatos substituídos por metais de transição suportados em sílica e suas aplicações.

POM(s)	Suporte	Método de síntese	Aplicações	Ref.
$[PW_{11}FeO_{39}]^{4-}$	Sílica gel comercial modificada com 3-aminopropil-trietoxi-silano (APS).	Impregnação.	Fabricação de um eléctrodo de pasta de carbono modificado quimicamente.	[43]
$Na_6[Fe_4(H_2O)_{10}(\beta-AsW_9O_{33})_2]$ $Na_6[Fe_4(H_2O)_{10}(\beta-SbW_9O_{33})_2]$ $Cs_4[Fe_4(H_2O)_{10}(\beta-SeW_9O_{33})_2]$ $Cs_{3,8}K_{0,2}[Fe_4(H_2O)_{10}(\beta-TeW_9O_{33})_2]$	SBA-15, MCM-41 e SiO_2 modificados com APS.	Impregnação.	Oxidação aeróbia de <i>n</i> -hexadecano, sem solvente.	[44]
$TBA_4H[PW_{11}Co(H_2O)O_{39}]$	SBA-15, MCF e SiO_2 -xerogel mesoporosos funcionalizados com grupos NH_2 ;	Impregnação;	Oxidação aeróbia de α -pineno e sua co-oxidação com isobutanol.	[45]
	Material composto de SiO_2 microporosa.	Sol-gel – hidrólise ácida de tetrametoxissilano (TMOS).		
$Na_5[PW_{11}CoO_{39}]$	Sílica gel funcionalizada com grupos 3-aminopropilo comercial.	Impregnação.	—	[46]
$K_6[SiW_{11}Co^{II}(H_2O)O_{39}]$ $K_5[SiW_{11}Mn^{III}(H_2O)O_{39}]$ $K_{10}[(PW_9O_{34})_2Co_4^{II}(H_2O)_2]$ $K_{10}[(PW_9O_{34})_2Mn_4^{II}(H_2O)_2]$	Sílica mesoporosa comercial e MCM-48 modificados com APS.	Impregnação.	Degradação fotocatalítica do corante rodamina B aquoso e de dois pesticidas: hexaclorobenzeno e metilparatão.	[47]
$K_5[PW_{11}M(H_2O)O_{39}]$, M = Co, Ni	SiO_2 -xerogel mesoporoso funcionalizado com grupos NH_2 ;	Impregnação;	Oxidação aeróbia de isobutanol e de formaldeído.	[48]
$TBA_4H[PW_{11}CoO_{39}]$ $TBA_5[PW_{11}CoO_{39}]$ $Na_5[PW_{11}CoO_{39}]$	Material composto de SiO_2 microporosa.	Sol-gel – hidrólise ácida de TMOS.		

Tabela 3 – Continuação.

POM(s)	Suporte	Método de síntese	Aplicações	Ref.
$K_9[(PW_9O_{34})_2(Fe^{III}(H_2O)_2)_3]$ $Na_{12}[(P_2W_{15}O_{56})_2(FeH_2O)_2Fe_2]$	Nanopartículas de sílica catiônica $[(Si/AlO_2)^{n+}]$ comerciais.	Impregnação.	Oxidação aeróbica de tioéter 2- cloroetiletílico.	[49]
$K_6[SiW_{11}Ni(H_2O)O_{39}]$	Sílica comercial mesoporosa e macroporosa modificada com APS;	Impregnação;	Oxidação fotocatalítica do corante rodamina B aquoso.	[50]
	Material compósito de sílica microporosa, mesoporosa e macroporosa.	Sol-gel – hidrólise ácida de TEOS, utilizando esferas de poliestireno como molde.		
$Na_7[PW_{11}O_{39}]$ $K_6Na_2[SiW_{11}O_{39}]$ $K_6Na_2[GeW_{11}O_{39}]$ $K_6NaH[BW_{11}O_{39}]$	Material compósito de sílica macroporosa.	Sol-gel – hidrólise ácida de TEOS, utilizando esferas de poliestireno como molde.	Fotocatalise da degradação de ácido málico aquoso.	[51]
$K_5[\alpha-PW_{11}Co^{II}(H_2O)O_{39}]$ $K_5[\alpha-PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]$ $K_7[\alpha-PW_{11}O_{39}]$ $Na_{10}[\beta-SiW_9O_{34}]$ $K_{10-x}H_x[\beta-SiW_9O_{37}\{Co^{II}(H_2O)\}_3]$	MCM-41 e sílica macroporosa modificados com APS; Sílica comercial não modificada.	Impregnação.	Epoxidação aeróbica de ciclo-hexeno na presença de isobutanol.	[52]

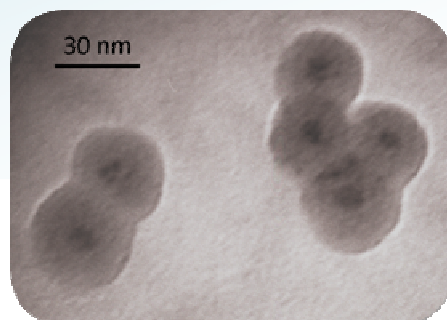
Alguns POMs do tipo Keggin mono-substituídos por metais de transição têm sido suportados em sílicas funcionalizadas com grupos amina, comerciais ou modificadas em laboratório. Os métodos usados consistem na impregnação dos aniões nestes suportes sólidos e são baseados na coordenação do grupo amina aos metais substituintes do POM ou no estabelecimento de ligações electrostáticas entre o POM e o grupo -NH_2 do suporte ($\text{RNH}_2 + \text{H-POM} = \text{RNH}_3^+\text{POM}^-$). Neste último caso são necessários prótons para formar os grupos RNH_3^+ .

De acordo com outras abordagens, estes POMs podem ser também incorporados numa matriz de sílica via sol-gel. O processo de sol-gel, tal como o nome indica, envolve a evolução de redes inorgânicas através da formação de uma suspensão coloidal (*sol*) e a gelificação desse *sol* para formar uma rede numa fase líquida contínua (*gel*) [53]. Esta técnica é baseada na hidrólise ácida ou alcalina de precursores e na condensação dos *sols* coloidais. Os precursores mais utilizados são os alcoxissilanos (por exemplo, TMOS e TEOS). No entanto, o método não está restrito a compostos de silício. Outros alcóxidos, tais como aluminatos, titanatos e boratos, podem ser também utilizados neste processo como precursores originando materiais com diferentes propriedades físico-químicas.

Existem ainda alguns trabalhos que consideram a formação de uma ligação química entre o POM e a sílica. Assim, materiais híbridos de sílica baseados em POMs do tipo Keggin monolacunares $[\text{X}^{n+}\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{(12-n)-}$, onde $\text{X}^{n+} = \text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{B}^{3+}$, foram preparados usando o método de sol-gel. A formação destes materiais híbridos foi devida à ligação covalente dos grupos organossilanol da sílica aos átomos de oxigénio livres na lacuna do POM.

2

Síntese e caracterização de nanocompósitos de POM/SiO₂



No presente capítulo descreve-se a síntese de novos materiais nanoestruturados baseados em heteropolioxotungstatos suportados em nanopartículas de sílica e apresentam-se os resultados da caracterização destes nanocompósitos de POM/SiO₂ por espectroscopia de FT-IR e FT-Raman, microscopia electrónica de transmissão e de varrimento e da análise química dos seus elementos por ICP.

2.1. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE POM/SiO₂

As nanopartículas de sílica suportando os diferentes POMs foram preparadas em micelas invertidas por adaptação de um método descrito na literatura [38,39]. Estes materiais de POM/SiO₂ foram preparados por hidrólise alcalina de TEOS usando uma solução aquosa de NH₃ a 25% em microemulsões aquoso-orgânicas (w/o, *water-in-oil*) contendo uma solução aquosa dos diferentes polioxoaniões (Tabela 4), um tensioactivo (triton X-100), um co-tensioactivo (1-octanol) e uma fase orgânica (ciclo-hexano). A adição de acetona à mistura reaccional fez desagregar as micelas e precipitar um sólido de cor variável consoante o POM suportado.

Os materiais nanoestruturados obtidos foram caracterizados por espectroscopia de FT-IR e FT-Raman, microscopia electrónica e analisados por ICP.

Tabela 4 – POMs do tipo Keggin e do tipo sanduíche suportados nas nanossílicas.^(a)

Tipo de estrutura	Keggin	Sanduíche
Tungstofosfatos	K ₄ [PW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉] K ₄ [PW ₁₁ Mn(H ₂ O)O ₃₉]	K ₆ [(PW ₉ O ₃₄) ₂ Fe ₄ (H ₂ O) ₂]
Tungstossilicatos	K ₅ [SiW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉] K ₆ H[SiW ₉ O ₃₇ {Fe(H ₂ O)} ₃]	—
Tungstoboratos	K ₆ [BW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉]	—

^(a)Os diversos POMs contendo metais de transição trivalentes (Fe^{III} e Mn^{III}) foram preparados com base em procedimentos descritos na literatura [36,37,54-57] e caracterizados por espectroscopia de FT-IR e FT-Raman. Para simplificar, as moléculas de água de hidratação foram omitidas nas fórmulas.

2.2. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE FT-IR E FT-RAMAN

Os espectros de absorção no infravermelho de compostos com os aniões de Keggin $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ (XW_{12}), com X = não metal ou semi-metal, apresentam um conjunto característico de bandas onde é possível identificar as vibrações de elongação dos diferentes tipos de ligações W–O [33]: $W=O_d$ ($1000-960\text{ cm}^{-1}$, O_d = oxigénio terminal não partilhado), $W-O_b-W$ ($890-850\text{ cm}^{-1}$) e $W-O_c-W$ ($800-760\text{ cm}^{-1}$) (O_b e O_c = oxigénios ligados a dois átomos de W diferentes, Figura 4). Apenas a elongação $W=O_d$ pode ser considerada como uma vibração pura, as elongações envolvendo oxigénios partilhados (O_b e O_c) incluem algum carácter de deformação angular [33,58]. As vibrações de elongação $X-O_a$ (O_a = oxigénio partilhado por três octaedros WO_6 e o tetraedro central XO_4) correspondem também a bandas características: $\nu(P-O) = 1080\text{ cm}^{-1}$, $\nu(Si-O) \sim 930\text{ cm}^{-1}$ e $\nu(B-O) \sim 910\text{ cm}^{-1}$ [33].

O estudo das vibrações XO_4 destes aniões é particularmente relevante sobretudo para $X = P$; nos outros casos, a banda relativa à vibração de elongação $X-O$ no tetraedro XO_4 aparece sobreposta com outras vibrações tais como as elongações $W-O_b-W$ [58].

Os espectros de IV e de Raman dos sais de potássio dos aniões mono-substituídos $XW_{11}M$ com $X = P, Si, B$ e $M = \text{metal da 1}^a \text{ série de transição}$ encontram-se estudados na literatura [57,59,60].

Nos aniões mono-substituídos $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$ ($XW_{11}M$), em que $M = \text{metal de transição}$, o metal M ocupa a lacuna do anião monolacunar XW_{11} . Os espectros destes aniões mono-substituídos $XW_{11}M$ são, geralmente, idênticos aos dos correspondentes aniões de Keggin (XW_{12}), enquanto os espectros dos correspondentes aniões monolacunares $[XW_{11}O_{39}]^{n-}$, devido a menor simetria, apresentam um maior número de bandas [33].

Para os compostos com $X = P$, a vibração do grupo PO_4 , observada a 1080 cm^{-1} no espectro de diversos compostos com $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, está desdobrada em duas bandas no espectro do anião monolacunar $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ e em alguns dos seus complexos metálicos [33].

A Figura 10 mostra o espectro de IV de sílica nanoestruturada preparada pelo mesmo método dos restantes materiais de POM/sílica, mas na ausência de POM. Neste espectro são visíveis as quatro bandas características da sílica [38]: 1095, 957, 798 e 468 cm^{-1} .

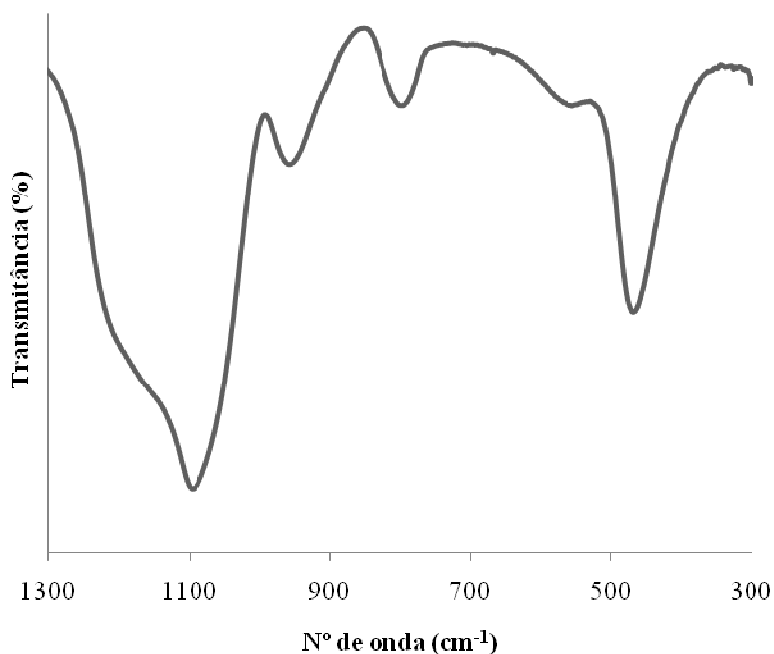


Figura 10 – Espectro de IV (pastilha de KBr) de SiO_2 nanoestruturada (sem POM).

Nos espectros de IV dos nanocompósitos de POM/ SiO_2 foi difícil a atribuição das bandas correspondentes ao POM, visto que a SiO_2 apresenta bandas intensas na mesma região do espectro, ocultando muitas das bandas do POM.

Na Tabela 5 apresentam-se as posições das bandas de absorção no IV e de difusão de Raman para todos os heteropolioxotungstatos do tipo Keggin mono-substituídos XW_{11}M e para os seus respectivos nanocompósitos.

Tabela 5 – Posição (em cm^{-1}) das bandas de absorção no IV e de difusão de Raman (em itálico) relativas às vibrações para os sais de potássio dos polioxoanions mono-substituídos XW_{11}M ($\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{B}$ e $\text{M} = \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}$) e respectivos materiais $\text{XW}_{11}\text{M}/\text{SiO}_2$.

IV	$\nu_{\text{as}}(\text{X}-\text{O}_\text{a})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O}_\text{d})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_\text{b}-\text{W})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W})$	SiO_2
<i>Raman</i>	<i>$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_\text{d})$</i>	<i>$\nu_{\text{s}}(\text{W}=\text{O}_\text{d})$</i>	<i>$\nu_{\text{s}}(\text{X}-\text{O}_\text{d})$</i>	<i>$\nu_{\text{s}}(\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W})$</i>	<i>$\nu_{\text{s}}(\text{W}-\text{O}_\text{d})$</i>
PW₁₁Mn	1190, 1107	961	887	819, 762	
	<i>1081, 1053</i>	<i>992, 975</i>	<i>901</i>	<i>514</i>	<i>225</i>
PW₁₁Mn/SiO₂	<i>*</i>	<i>950*</i>	<i>904, 887</i>	<i>803*, 737</i>	<i>1102, 950*, 803*, 470</i>
	<i>1085, —</i>	<i>982, 965</i>	<i>891</i>	<i>—</i>	<i>226</i>
PW₁₁Fe	1086, 1059	962	889	810, 737	
	<i>1050</i>	<i>995, 980</i>	<i>904</i>	<i>518</i>	<i>215</i>
PW₁₁Fe/SiO₂	<i>*</i>	<i>945*</i>	<i>902, 882</i>	<i>800*, 747</i>	<i>1096, 945*, 800*, 465</i>
	<i>—</i>	<i>991, 952</i>	<i>879</i>	<i>—</i>	<i>219</i>
SiW₁₁Fe	912, 874	968	912, 874	789	
		982	897	524	220
SiW₁₁Fe/SiO₂	909	955*	909	797*	1098, 955*, 797*, 466
		978	905	—	221
BW₁₁Fe	1230, 892	951	892	815	
		975	914	525	212
BW₁₁Fe/SiO₂	<i>*, 901, 880</i>	<i>948*</i>	<i>901, 880</i>	<i>797*</i>	<i>1096, 948*, 797*, 466</i>
		966	—	—	212

* Sobreposição de bandas características da sílica e do POM.

— Banda não observada.

No espectro de IV de sílica dopada com $K_4PW_{11}Mn$ (Figura 11) são visíveis duas bandas características da sílica a 1102 e 470 cm^{-1} . Apenas a banda que aparece desdobrada a 904 e 887 cm^{-1} pode ser atribuída com certeza a $\nu_{as}(W-O_b-W)$ do POM. As bandas correspondentes a $\nu_{as}(P-O_a)$ do $K_4PW_{11}Mn$ a 1107 e 1059 cm^{-1} não são visíveis quando este está suportado, porque estão encobertas pela banda muito intensa da sílica a 1102 cm^{-1} . As bandas observadas a 950 e 803 cm^{-1} têm a contribuição de vibrações do POM e da sílica. A sílica apresenta duas bandas próximas destes números de onda, a 957 e 798 cm^{-1} . As bandas relativas a $\nu_{as}(W=O_d)$ e $\nu_{as}(W-O_c-W)$ do polioxoanião também aparecem nesta região do espectro, a 961, 819 e 762 cm^{-1} , respectivamente.

Na Figura 11 também é apresentado o espectro de Raman relativo ao nanocompósito de $K_4PW_{11}Mn/SiO_2$. A atribuição das bandas para o sal de potássio deste polioxoanião e dos restantes polioxoaniões mono-substituídos $XW_{11}M$ foi feita com base nos dados disponíveis na literatura para os aniões de Keggin (XW_{12}). Ao contrário do que acontece nos espectros de IV, nestes espectros são bem visíveis as bandas relativas ao POM quando este está suportado na sílica, uma vez que a sílica não apresenta nenhum sinal no espectro de difusão de Raman na região de 1100 a 50 cm^{-1} .

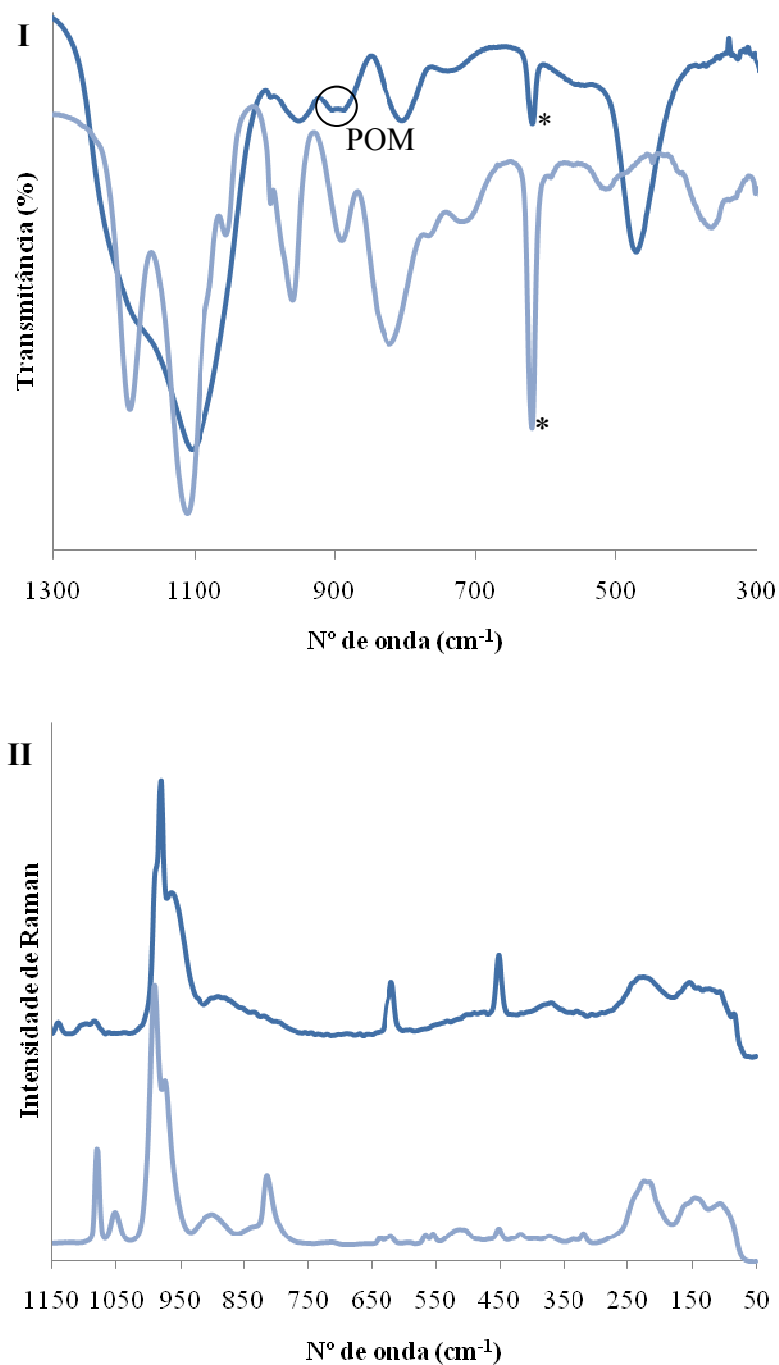


Figura 11 – Espectros de IV (pastilhas de KBr) (I) e de Raman (II) de $K_4PW_{11}Mn/SiO_2$ (azul) e de $K_4PW_{11}Mn$ (azul claro); * impureza.

A Figura 12 mostra os espectros de IV e de Raman de um material nanoestruturado suportando um anião do tipo Keggin mono-substituído por Fe^{III} e do seu respectivo sal de potássio, os quais são representativos dos espectros observados para todos os aniões deste tipo utilizados e seus respectivos materiais de POM/ SiO_2 . As observações são semelhantes ao descrito anteriormente para o nanocompósito de $K_4PW_{11}Mn/SiO_2$.

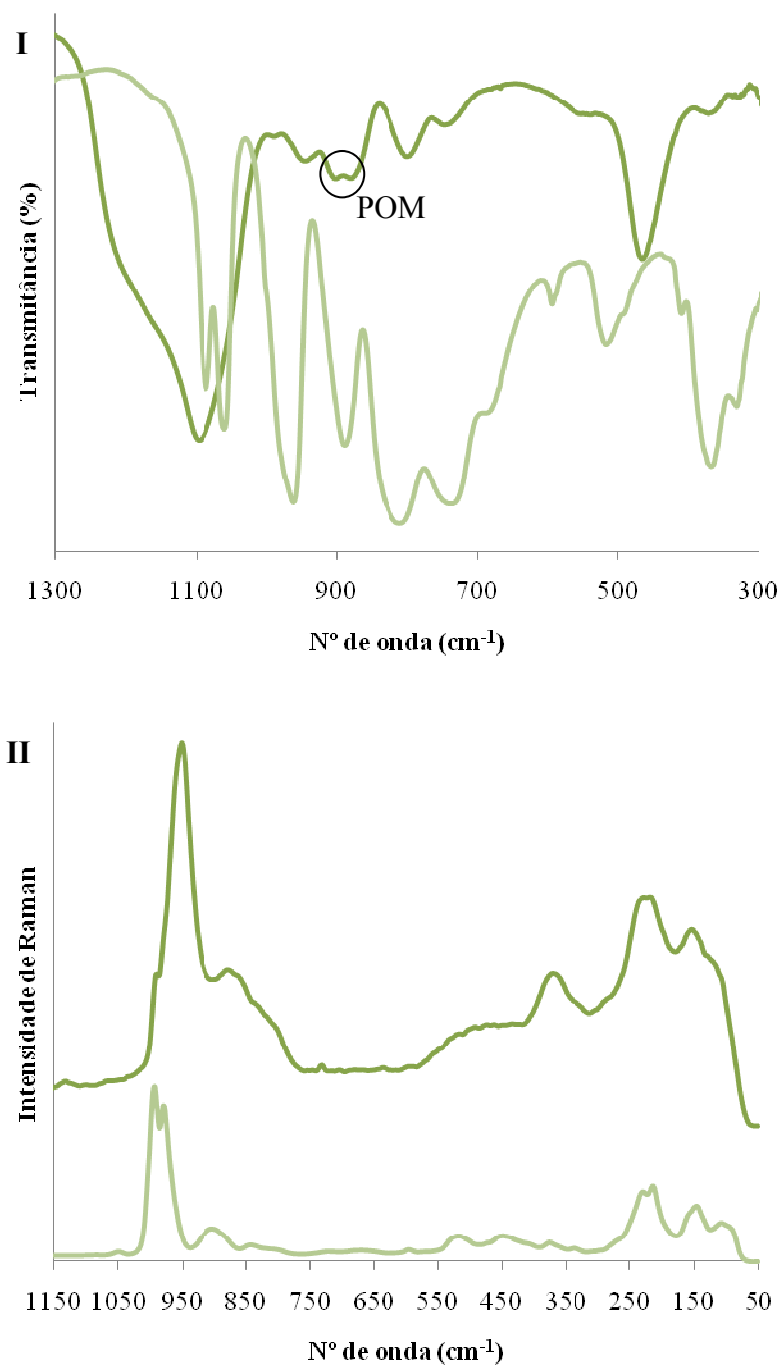


Figura 12 – Espectros de IV (pastilhas de KBr) (I) e de Raman (II) de $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$ (**verde**) e de $K_4PW_{11}Fe$ (**verde claro**).

Os espectros de IV dos sais de potássio de SiW_9Fe_3 e de $(PW_9)_2Fe_4$ estão de acordo com o descrito na literatura [37,36,62]. Na Tabela 6 apresentam-se as posições das bandas de absorção no IV para os sais de potássio destes dois POMs e os seus correspondentes materiais de POM/ SiO_2 . De um modo geral, pelas Figura 13 e 14 observa-se que os espectros de IV destes dois materiais nanoestruturados são idênticos aos observados e

descritos anteriormente para os materiais de polioxoaniões mono-substituídos $XW_{11}M/SiO_2$.

Tabela 6 – Posição (em cm^{-1}) das bandas de absorção no IV relativas às vibrações para os sais de potássio dos polioxoaniões tri-substituído e do tipo sanduíche e respectivos materiais de POM/ SiO_2 .

Bandas	SiW_9Fe_3	SiW_9Fe_3/SiO_2	$(PW_9)_2Fe_4$	$(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$
$\nu_{as}(X-O_a)$	903	901	1082	*
$\nu_{as}(W=O_d)$	950	948*	951	946*
$\nu_{as}(W-O_b-W)$	903	901	885	903, 885
$\nu_{as}(W-O_c-W)$	791	796*	809, 759	799*, 734
SiO_2		1103, 948*, 796*, 465		1093, 946*, 799*, 463

* Sobreposição de bandas características da sílica e do POM.

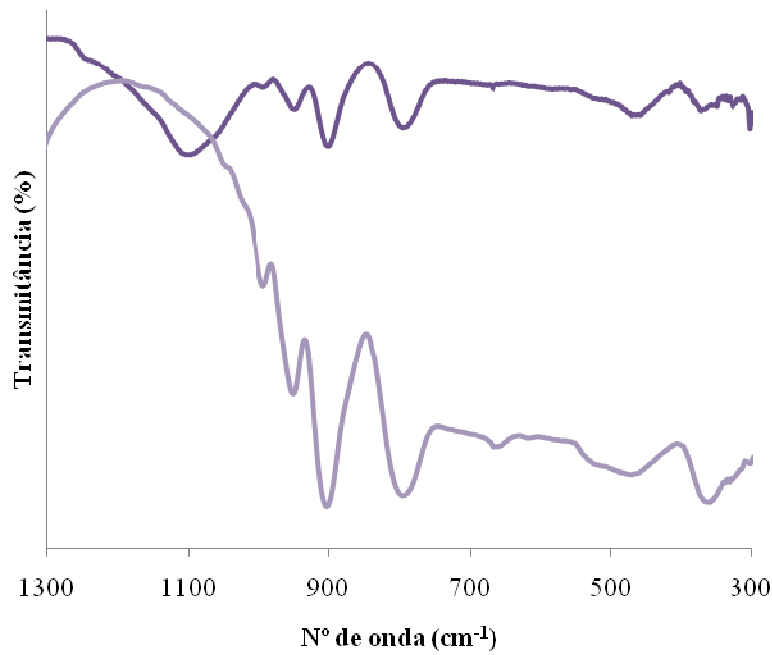


Figura 13 – Espectros de IV (pastilhas de KBr) de $K_6HSiW_9Fe_3/SiO_2$ (roxo) e de $K_6HSiW_9Fe_3$ (roxo claro).

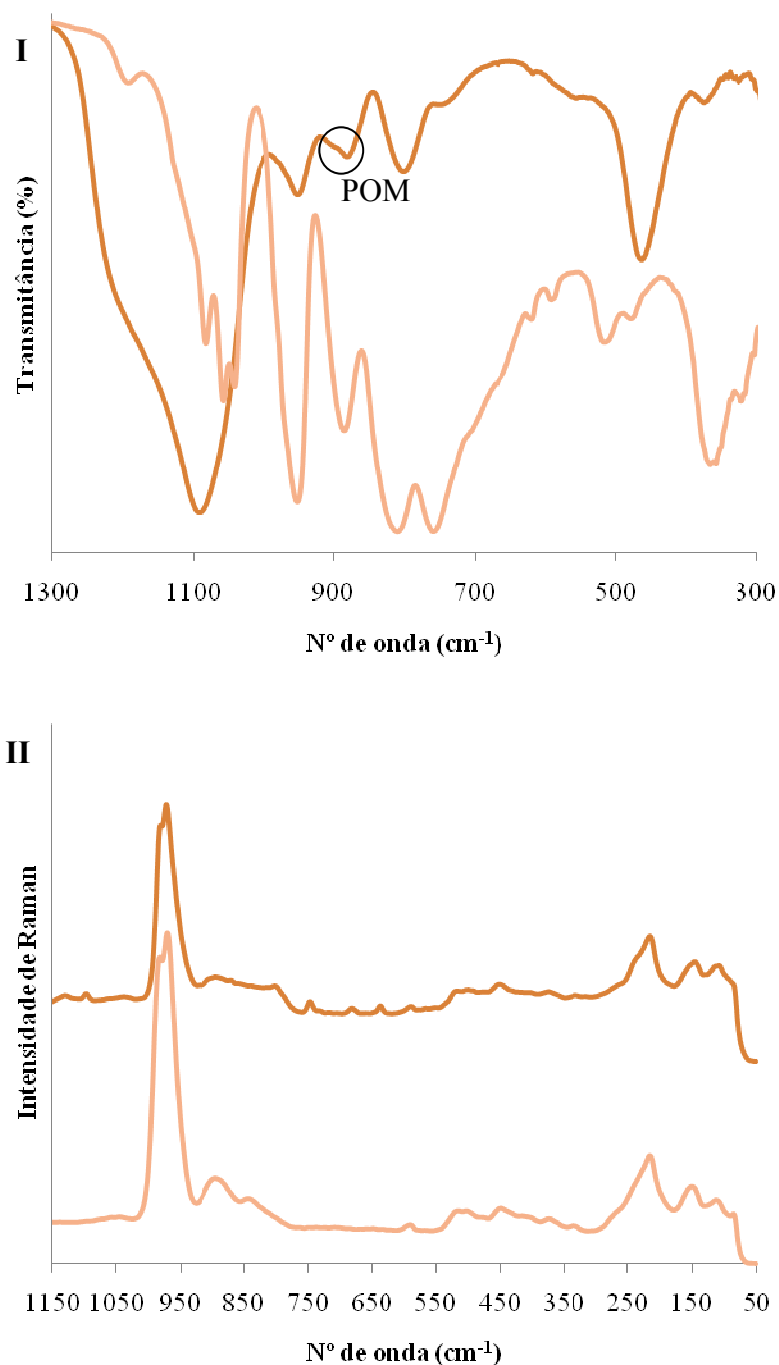


Figura 14 - Espectros de IV (pastilhas de KBr) (I) e de Raman (II) de $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$ (laranja) e de $K_6(PW_9)_2Fe_4$ (laranja claro).

O nanocompósito $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$ foi também caracterizado por espectroscopia de Raman. Na Figura 14II é possível ver o espectro relativo a este material nanoestruturado e ao sal de potássio do polioxoanião correspondente. Na Tabela 7 é apresentada a atribuição das bandas de Raman deste composto. Esta atribuição foi feita com base nos dados encontrados na literatura para o anião de Keggin PW_{12} .

Tabela 7 - Atribuição das bandas de Raman (em cm^{-1}) para o sal de potássio do polioxoanião do tipo sanduíche $(\text{PW}_9)_2\text{Fe}_4$ e respectivo material de $(\text{PW}_9)_2\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$.

Bandas	$(\text{PW}_9)_2\text{Fe}_4$	$(\text{PW}_9)_2\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$
$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_{\text{a}})$	1046	1039
$\nu_{\text{s}}(\text{W}=\text{O}_{\text{d}})$	983, 972	982, 973
$\nu_{\text{s}}(\text{X}-\text{O}_{\text{a}})$	896	895
$\nu_{\text{s}}(\text{W}-\text{O}_{\text{c}}-\text{W})$	516	—
$\nu_{\text{s}}(\text{W}-\text{O}_{\text{a}})$	216	216

— Banda não observada.

Todos os espectros de IV dos heteropolioxotungstatos estudados apresentam duas bandas características da água estrutural a cerca de 3400 e 1600 cm^{-1} , atribuídas à elongação assimétrica da ligação O–H e à deformação angular das ligações H–O–H, respectivamente [63].

2.3. CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

A Figura 15 mostra imagens de TEM de alguns dos materiais de sílica preparados na presença dos sais de potássio dos aniões PW_{11}Fe e PW_{11}Mn . Todas estas nanopartículas de sílica suportando diferentes POMs apresentam uma forma esférica e diâmetro entre 25 e 35 nm .

Relativamente à dispersão do polioxoanião nas nanoesferas de sílica observaram-se dois comportamentos distintos. Nalguns casos, o POM encontra-se disperso por toda a nanopartícula, enquanto noutros casos o POM se acumulou no centro das nanopartículas, formando uma espécie de núcleo encapsulado.

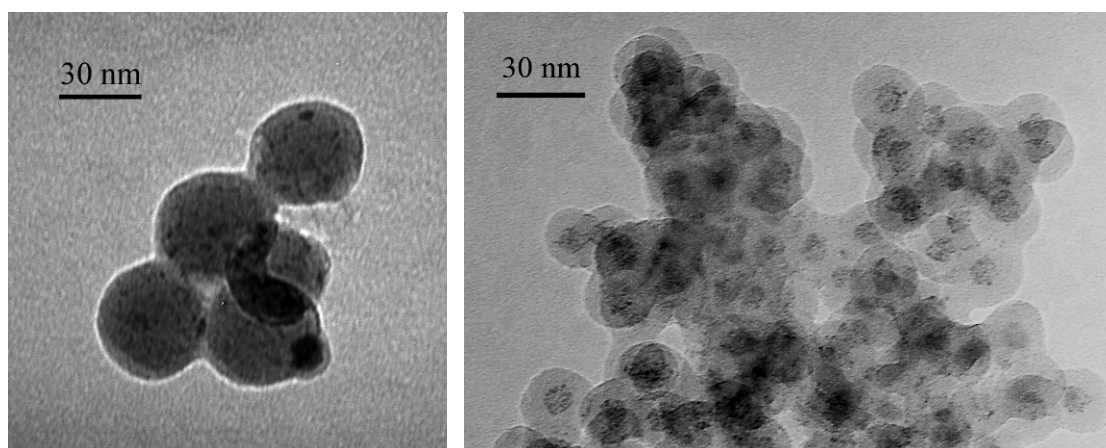


Figura 15 – Imagens de TEM dos nanocompósitos de $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$ (esquerda) e de $K_4PW_{11}Mn/SiO_2$ (direita).

É bem conhecido que a SiO_2 coloidal forma redes tridimensionais envolvendo reacções químicas na superfície. Vários parâmetros experimentais têm sido referidos como tendo uma forte influência no tipo de SiO_2 obtida e em particular nas suas propriedades morfológicas. Por conseguinte, a presença de espécies químicas que possam interagir com a superfície de SiO_2 pode levar a modificações morfológicas notáveis [64].

Nos casos em que o POM se encontra disperso pelas nanopartículas surgiu a dúvida se este estaria dentro ou à superfície das mesmas. Com o intuito de observar a superfície das nanoesferas analisaram-se alguns materiais de POM/SiO_2 por microscopia electrónica de varrimento (SEM). Como era esperado, observam-se partículas de SiO_2 nanométricas e esféricas bem definidas para todos os casos (Figura 16). Por comparação das imagens obtidas para os materiais de POM/SiO_2 com as imagens obtidas para SiO_2 nanoestruturada sintetizada pelo mesmo método, mas na ausência de POM, nada é possível concluir quanto à superfície das nanoesferas. Como é perceptível na Figura 16, todas as imagens parecem semelhantes quanto à morfologia das nanopartículas de sílica, variando no seu estado de agregação.

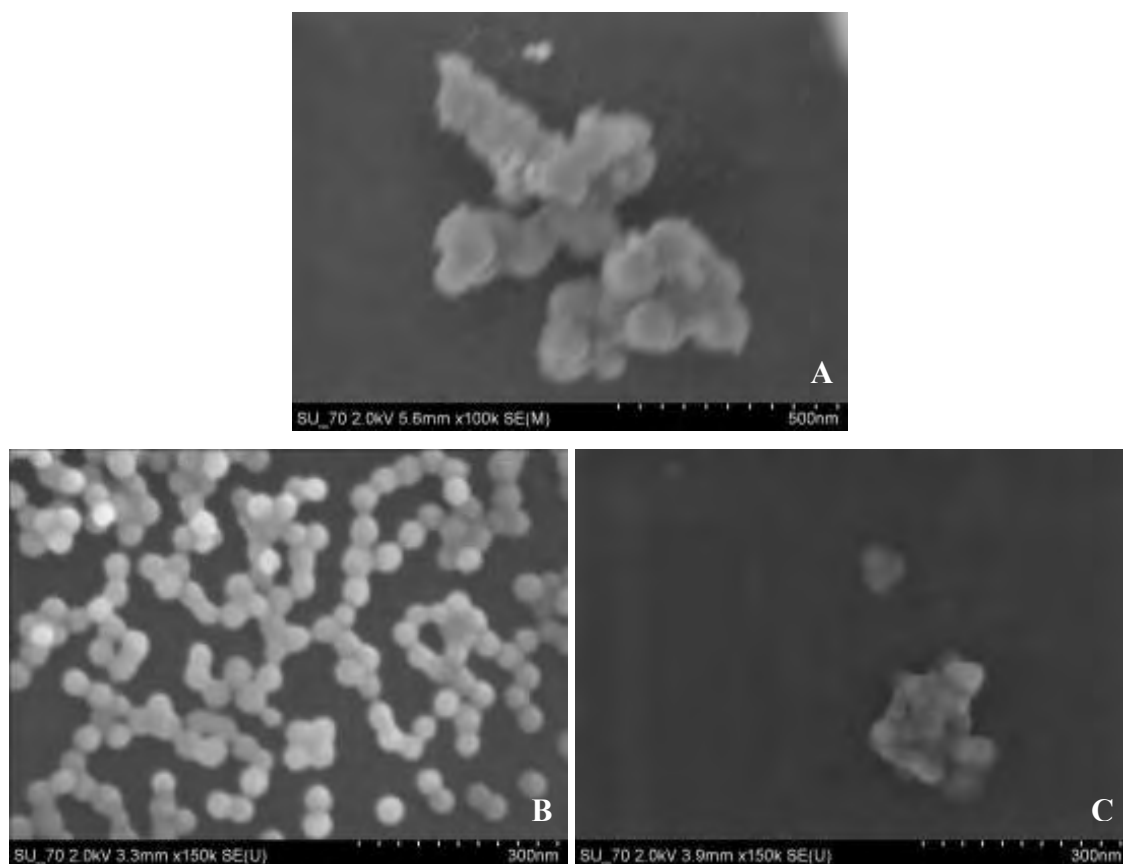


Figura 16 – Imagens de SEM de SiO_2 (A), $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Fe}/\text{SiO}_2$ (B) e $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Mn}/\text{SiO}_2$ (C).

2.4. ANÁLISE POR ICP

Para efectuar as análises por ICP foi necessário digerir os materiais de POM/SiO_2 com uma mistura de ácidos para garantir que todos os elementos analisados se encontravam em solução aquando da sua análise.

Na Tabela 8 apresentam-se os resultados obtidos para alguns dos materiais de POM/SiO_2 sintetizados. A partir dos resultados analíticos estimou-se a proporção molar $\text{POM}:\text{SiO}_2$ (Tabela 9), para ser possível estipular uma massa teórica total para cada nanocompósito e a partir desta obter os valores calculados apresentados entre parêntesis na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados da análise por ICP (% em massa) de alguns materiais de POM/SiO₂ sintetizados (entre parêntesis apresentam-se os valores calculados para a fórmula apresentada).

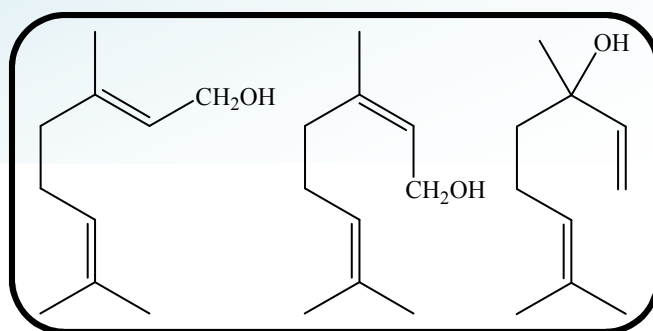
Nanocompósito	K	P	Fe	Mn	W	Si
[(SiO₂)₇₉K₄{PW₁₁Mn(H₂O)O₃₉}].177H₂O	5,98 (1,44)	0,36 (0,29)	—	0,67 (0,51)	18,66 (18,65)	20,4 (20,46)
[(SiO₂)₅₃K₄{PW₁₁Fe(H₂O)O₃₉}].79H₂O	3,37 (2,08)	0,36 (0,41)	0,71 (0,74)	—	26,90 (26,91)	19,7 (19,81)
[(SiO₂)₁₀₆K₆{(PW₉O₃₄)₂Fe₄(H₂O)₂}.172H₂O	3,95 (1,63)	0,47 (0,43)	1,68 (1,55)	—	22,96 (22,95)	20,6 (20,64)

Tabela 9 – Proporção molar POM:SiO₂.

Nanocompósito	POM	SiO ₂
K₄PW₁₁Mn/SiO₂	1	79
K₄PW₁₁Fe/SiO₂	1	53
K₆(PW₉)₂Fe₄/SiO₂	1	106

Estes resultados permitiram-nos obter uma estimativa da quantidade de POM imobilizado nas nanopartículas de sílica para os três materiais de POM/SiO₂ analisados. Esta informação é particularmente importante para o capítulo seguinte, o qual apresenta os resultados catalíticos de reacções de epoxidação com H₂O₂, usando os nanocompósitos de POM/SiO₂ sintetizados como catalisadores heterogéneos.

Aplicação de nanocompósitos de POM/SiO₂ na epoxidação de monoterpenos



No presente capítulo pretende-se avaliar os materiais de POM/SiO₂ preparados quanto às suas propriedades como catalisadores heterogêneos, na oxidação catalítica de alguns monoterpenos, nomeadamente geraniol, nerol e linalol, usando H₂O₂ como agente oxidante. As condições reacionais foram também testadas no sentido de obter a melhor conversão e selectividade na oxidação dos diferentes substratos.

3.1. EPOXIDAÇÃO DE GERANIOL

3.1.1. Resultados catalíticos

As reacções de epoxidação de geraniol com H₂O₂ foram efectuadas na presença de quantidades catalíticas dos materiais nanoestruturados de POM/SiO₂ apresentados na Tabela 10.

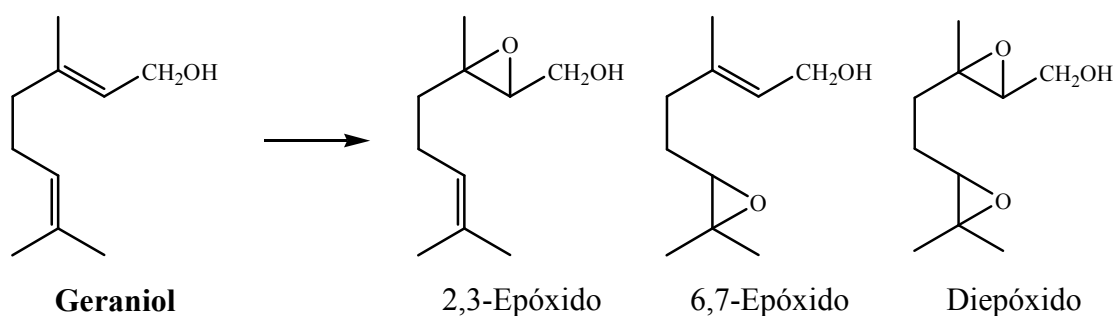
Tabela 10 – Catalisadores heterogêneos utilizados nas reacções de epoxidação de geraniol (abreviaturas entre parêntesis).

Tipo de estrutura	Keggin	Sanduiche
Tungstofosfatos	$K_4[PW_{11}Fe(H_2O)O_{39}]/SiO_2$ $(K_4PW_{11}Fe/SiO_2)$ $K_4[PW_{11}Mn(H_2O)O_{39}]/SiO_2$ $(K_4PW_{11}Mn/SiO_2)$	$K_6[(PW_9O_{34})_2Fe_4(H_2O)_2]/SiO_2$ $(K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2)$
Tungstossilicatos	$K_5[SiW_{11}Fe(H_2O)O_{39}]/SiO_2$ $(K_5SiW_{11}Fe/SiO_2)$ $K_6H[SiW_9O_{37}\{Fe(H_2O)\}_3]/SiO_2$ $(K_6HSiW_9Fe_3/SiO_2)$	—
Tungstoboratos	$K_6[BW_{11}Fe(H_2O)O_{39}]/SiO_2$ $(K_6BW_{11}Fe/SiO_2)$	—

O geraniol é um álcool alílico que oferece vários locais possíveis de ataque oxidativo, nomeadamente nas ligações duplas, nos carbonos alílicos e no carbono do grupo CH_2OH [9].

O sistema aplicado é um sistema heterogéneo. Os vários materiais de POM/SiO₂ estudados foram dispersos em acetonitrilo, tendo sido depois adicionado o substrato e por fim o H₂O₂ (solução aquosa a 30%) numa razão molar oxidante/substrato igual a 3. As reacções tiveram lugar à temperatura ambiente e na ausência de luz.

Pela análise da mistura reaccional por cromatografia gasosa (GC) observou-se que, na presença de quantidades catalíticas dos materiais de POM/SiO₂, a oxidação de geraniol, à temperatura ambiente e com H₂O₂ a 30%, origina o 2,3-epoxigeraniol como produto principal. Para além deste, também se observou a formação do 6,7-epóxido, do diepóxido e de dois produtos minoritários, que não foram identificados (Esquema 4).



Esquema 4 – Estrutura dos possíveis produtos resultantes da epoxidação de geraniol.

Na Tabela 11 apresentam-se os resultados da epoxidação de geraniol com H₂O₂ catalisada por diversos materiais de POM/SiO₂ nanoestruturados.

A reacção de epoxidação de geraniol pelo H₂O₂, na ausência de catalisador e na presença do suporte (sílica nanoestruturada), à temperatura ambiente e nas condições usadas neste trabalho, originou 12% de conversão, durante 3 h de reacção.

Inicialmente, começou por se estudar o comportamento do catalisador K₄PW₁₁Mn/SiO₂ na epoxidação de geraniol, visto que, por experiência adquirida anteriormente pelo nosso grupo de investigação, em catálise homogénea os POMs de Mn^{III} eram os que demonstravam até à data uma melhor actividade catalítica em epoxidações. Efectuaram-se vários ensaios usando este material nanoestruturado como catalisador na procura das condições adequadas aos nossos sistemas reaccionais heterogéneos para a epoxidação de geraniol usando H₂O₂ como agente oxidante, nomeadamente no ajuste da proporção catalisador:substrato:H₂O₂ e do tempo de reacção.

Tabela 11 – Resultados catalíticos da epoxidação de geraniol com H₂O₂.^(a)

Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)	Selectividade 2,3-Epóxido (%) ^(b)	H ₂ O ₂ consumido (%)
Nenhum (CH ₃ CN+geraniol+H ₂ O ₂ a 30%)	3	12	69	^(c)
	5	17	73	^(c)
Nenhum (SiO ₂ +CH ₃ CN+geraniol+H ₂ O ₂ a 30%)	3	12	68	^(c)
	5	21	77	^(c)
K ₄ PW ₁₁ Fe/SiO ₂	3	96	88	30,9
K ₆ (PW ₉) ₂ Fe ₄ /SiO ₂	1	32	81	^(c)
	5	83	88	29,2
K ₄ PW ₁₁ Mn/SiO ₂	5	81	95	^(c)
K ₆ BW ₁₁ Fe/SiO ₂	3	86	85	26,0
K ₅ SiW ₁₁ Fe/SiO ₂	5	10	84	^(c)
K ₆ HSiW ₉ Fe ₃ /SiO ₂	5	31	91	^(c)

^(a)As reacções ocorreram à temperatura ambiente e na ausência de luz, em acetonitrilo (1,8 mL), com 1,2 mmol de substrato e 3,6 mmol de H₂O₂ a 30 %, num sistema heterogéneo (25 mg de catalisador); ^(b)A selectividade para o 2,3-epoxigeraniol corresponde à % deste produto, em relação à quantidade de reagente consumido; ^(c)Não foi efectuada a medição do H₂O₂ presente em solução.

Na presença dos materiais nanoestruturados derivados de tungstossilicatos do tipo Keggin substituídos por Fe^{III} verificou-se que a conversão de geraniol foi muito baixa. O material de $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Fe}/\text{SiO}_2$ foi aquele que apresentou maior actividade catalítica para a reacção de epoxidação de geraniol nas condições estudadas (96% de conversão, ao fim de 3 h de reacção). No entanto, os restantes nanomateriais de sílica suportando os POMs mono-substituídos do tipo Keggin $\text{K}_6\text{BW}_{11}\text{Fe}$ e $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Mn}$ e do tipo sanduíche $\text{K}_6(\text{PW}_9)_2\text{Fe}_4$ também se revelaram catalisadores heterogéneos eficientes nesta reacção de epoxidação, apresentando valores de conversão de 86% na presença do nanocompósito de $\text{K}_6\text{BW}_{11}\text{Mn}/\text{SiO}_2$, ao fim de 3 h de reacção, e de 81% na presença do nanocompósito de $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Mn}/\text{SiO}_2$ e 83% na presença do nanocompósito de $\text{K}_6(\text{PW}_9)_2\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$, ao fim de 5 h de reacção.

A percentagem de H_2O_2 presente em solução foi determinada no final das reacções de oxidação de geraniol na presença dos catalisadores $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Fe}/\text{SiO}_2$, $\text{K}_6(\text{PW}_9)_2\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$ e $\text{K}_6\text{BW}_{11}\text{Mn}/\text{SiO}_2$. De uma forma geral, cerca de 70% do H_2O_2 adicionado inicialmente não foi consumido, o que demonstra que, nas condições experimentais usadas, o H_2O_2 esteve em excesso e apenas se gastou o necessário para que as reacções de epoxidação ocorressem.

Os resultados catalíticos descritos anteriormente podem ser comparados com os resultados apresentados na literatura para a reacção de epoxidação de geraniol com H_2O_2 , em condições homogéneas, na presença de sais de TBA dos mesmos POMs utilizados neste trabalho experimental (Tabela 12). As condições reaccionais são semelhantes, com excepção da razão molar H_2O_2 /substrato, a qual nos nossos estudos foi mais baixa (3) do que nos dois estudos referidos (4,5).

Tabela 12 – Resultados catalíticos para a reacção de oxidação de geraniol, ao fim de **3 h** de reacção, apresentados na literatura.^(a)

Catalisador^(b)	Conversão (%)	H₂O₂ consumido (%)	Selectividade 2,3-Epóxido (%)	Ref.
PW ₁₁ Fe	50	40	85	[27]
SiW ₁₁ Fe	85	20	82	
PW ₁₁ Mn	98	30	82	
BW ₁₁ Fe	38	39	84	[28]
(PW ₉) ₂ Fe ₄ ^(c)	30	23	74	
(PW ₉) ₂ Fe ₄ ^(d)	93	57	70	

^(a)1 mmol de geraniol, 3 μ mol de POM, num sistema homogéneo, com 1,5 mL de acetonitrilo, 4,5 mmol de H₂O₂ a 30%, à temperatura ambiente e na ausência de luz; ^(b)POMs sob a forma de sais de TBA;

^(c)Após 90 min de reacção; ^(d)Após 24 h de reacção.

No caso dos catalisadores heterogéneos K₄PW₁₁Fe/SiO₂ e K₆BW₁₁Fe/SiO₂ verificou-se uma melhoria significativa em relação ao comportamento dos correspondentes sais de TBA, em condições homogéneas. Pelo contrário, nas reacções efectuadas na presença dos catalisadores heterogéneos K₄PW₁₁Mn/SiO₂ e K₅SiW₁₁Fe/SiO₂ observa-se um decréscimo nos valores de conversão comparativamente com as reacções efectuadas em condições homogéneas. Relativamente ao material nanoestruturado de K₆(PW₉)₂Fe₄/SiO₂, o valor de conversão obtido na reacção efectuada na presença deste catalisador heterogéneo foi 32%, ao fim de 1 h de reacção, estando muito próximo do valor obtido na reacção efectuada na presença do correspondente sal de TBA (30%, ao fim de 90 min de reacção).

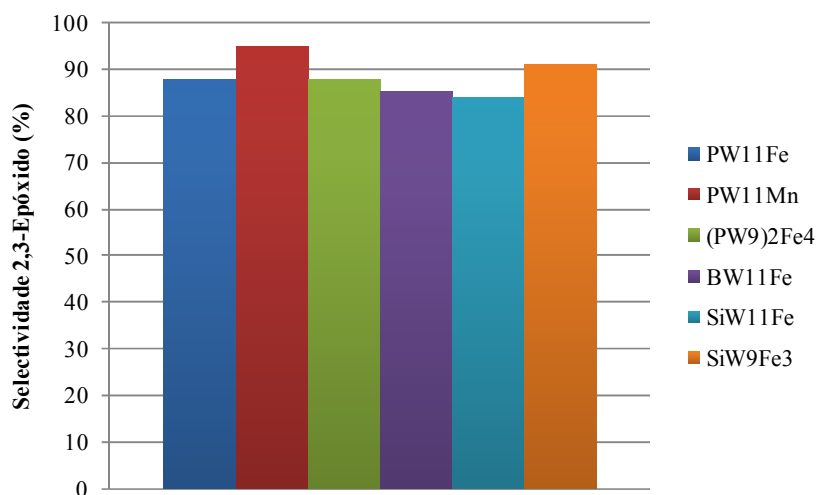


Figura 17 – Valores de selectividade para o 2,3-epoxigeraniol obtidos na reacção de epoxidação de geraniol, em sistema heterogéneo (referentes à Tabela 11).

A selectividade para o 2,3-epoxigeraniol variou de acordo com a natureza do catalisador (Figura 17). Os valores mais elevados de regioselectividade para este produto foram encontrados na presença dos catalisadores heterogéneos $K_4PW_{11}Mn/SiO_2$ (95%) e $K_6HSiW_9Fe_3/SiO_2$ (91%). No entanto, de uma forma geral, os valores de selectividade observados na presença dos restantes catalisadores heterogéneos foram também elevados, com valores a variar entre os 80 e os 90%.

Para avaliar o possível efeito do oxigénio do espaço-cabeça dos reactores na reacção catalisada por $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$, efectuou-se um ensaio sob atmosfera de argón, obtendo-se um resultado semelhante ao obtido para a reacção efectuada na presença de ar. Assim, a possibilidade de auto-oxidação parece poder ser excluída.

A epoxidação de geraniol pelo H_2O_2 catalisada por $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$ não parece ser um processo radicalar, porque a adição de cerca de 1 mmol de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT), um caçador de radicais, não inibiu a formação de qualquer produto da epoxidação do geraniol.

3.1.2. Recuperação e reutilização dos catalisadores heterogêneos

As propriedades essenciais dos catalisadores sólidos são a estabilidade do componente activo com respeito a lixiviação e outras transformações, e a estabilidade da estrutura porosa [65]. Assim, após os primeiros ciclos catalíticos, os catalisadores heterogêneos foram recuperados por centrifugação, lavados com acetonitrilo e secos num exsiccador sob vácuo. Efectuaram-se estudos de IV para verificar se a estrutura do POM se manteve nos materiais compósitos após o 1º ciclo catalítico. No caso do catalisador heterogêneo $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$, o espectro de IV do sólido recuperado (Figura 18) mostra que a única banda que pode ser atribuída com certeza ao POM diminui de intensidade relativamente às bandas da sílica, o que nos leva a pensar que pode ter ocorrido uma lixiviação parcial do POM para a solução durante o ensaio de catálise.

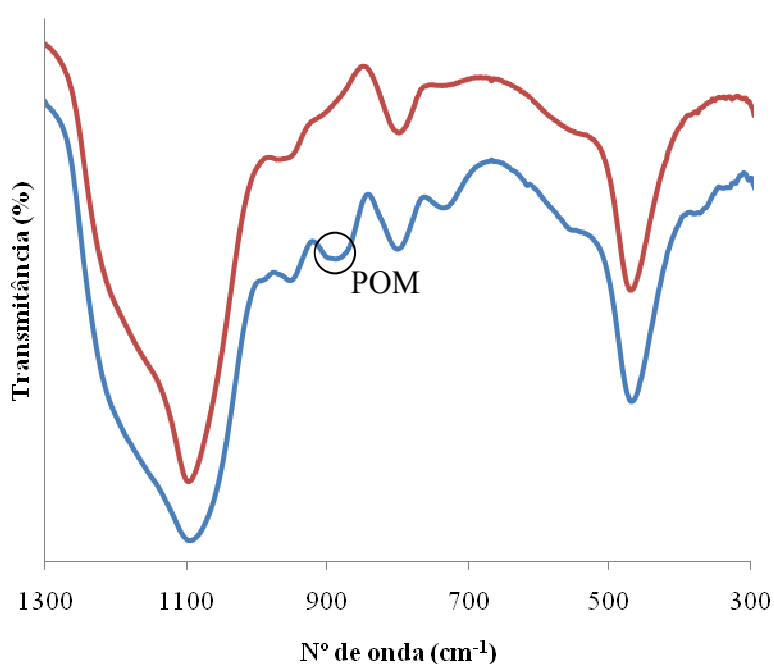


Figura 18 – Espectros de IV de $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$ antes (azul) e depois (vermelho) da catálise.

Também se efectuaram estudos de TEM para verificar se a morfologia das nanopartículas de sílica se mantinha idêntica após o 1º ciclo catalítico. Através da Figura 19 é possível ver que o catalisador heterogêneo $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$, inicialmente,

apresentava uma estrutura do tipo *core-shell*, a qual se manteve após a utilização deste nanocompósito como catalisador na reacção de epoxidação de geraniol com H_2O_2 .

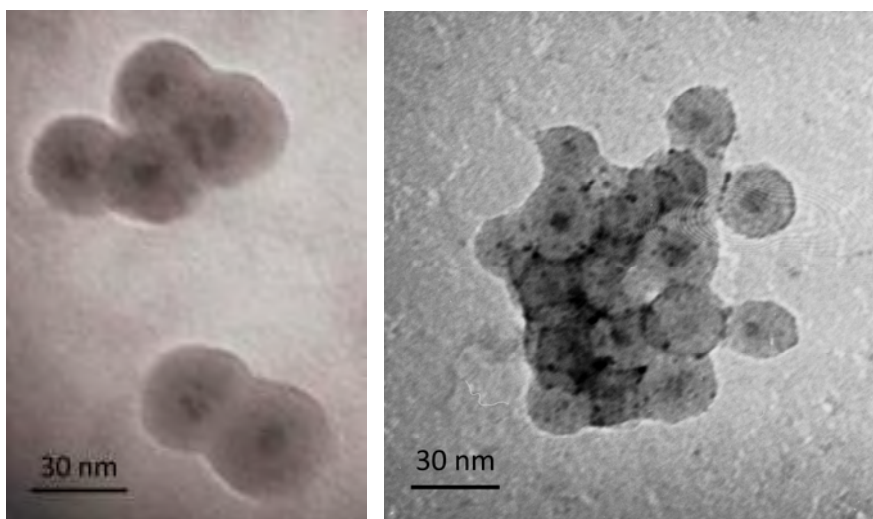


Figura 19 – Imagens de TEM de $\text{K}_6(\text{PW}_9)_2\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$ antes (esquerda) e depois (direita) da catálise.

Foram feitos ensaios de lixiviação nas reacções de epoxidação de geraniol na presença dos seguintes catalisadores heterogéneos: $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Fe}/\text{SiO}_2$ e $\text{K}_6(\text{PW}_9)_2\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$. Nestes ensaios removeu-se o catalisador sólido da mistura reaccional por centrifugação ao fim de poucos minutos de reacção, para que o valor de conversão ainda fosse baixo. Em seguida, deixou-se a solução sobrenadante em agitação e monitorizou-se a evolução da reacção por GC de forma a verificar se continuava a haver conversão de geraniol na ausência do catalisador. Através dos gráficos das Figura 20 e 21 é possível comparar a evolução da reacção em condições normais e com remoção do catalisador sólido após 15 min de reacção no caso do catalisador $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Fe}/\text{SiO}_2$ e 30 min no caso do catalisador $\text{K}_6(\text{PW}_9)_2\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$. Em ambos os casos observa-se uma grande diferença nos valores de conversão finais, que decrescem quase para metade nos ensaios em que houve remoção do catalisador, o que indica que este processo de epoxidação é verdadeiramente heterogéneo e ocorre na superfície do catalisador e não na solução. No entanto, continua a haver uma ligeira conversão de geraniol após a remoção do catalisador, podendo ser devida à lixiviação parcial do POM para a solução indicada pelo estudo por IV, à presença de algumas nanopartículas que possam ter ficado na solução ou ao branco, o qual apresenta 12% de conversão de geraniol ao fim de 3 h de reacção, como vimos anteriormente.

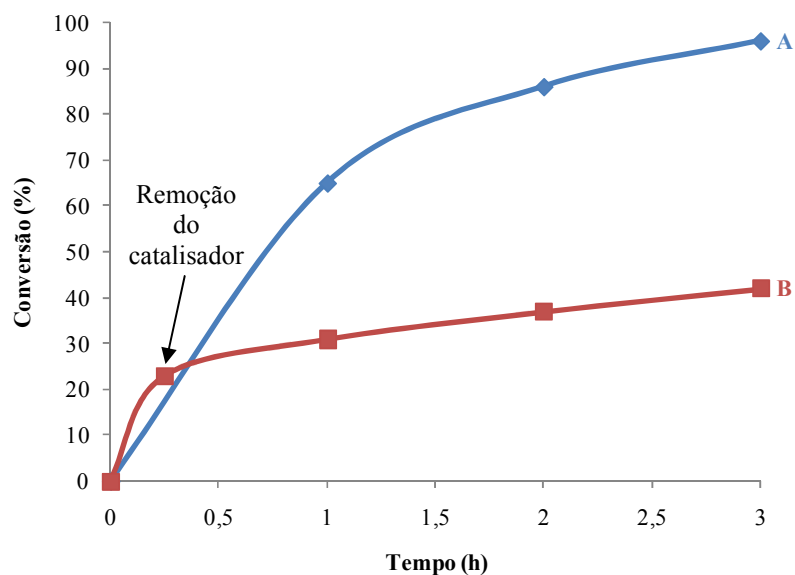


Figura 20 – Evolução da oxidação de geraniol na presença do nanocompósito $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$ (A) e com remoção do catalisador após reacção durante 15 min (B).

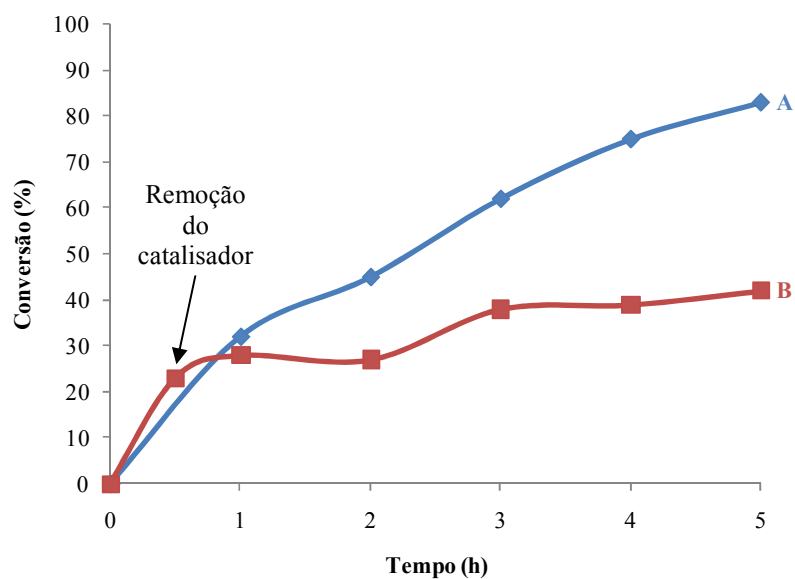


Figura 21 – Evolução da oxidação de geraniol na presença do nanocompósito $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$ (A) e com remoção do catalisador após reacção durante 30 min (B).

A reciclagem dos catalisadores heterogêneos mais activos foi testada em mais dois ciclos catalíticos (Figura 22-24), utilizando uma razão molar H_2O_2 /substrato igual a 2. Nestes estudos de reutilização dos catalisadores sólidos observou-se um comportamento semelhante para os três catalisadores utilizados: $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$, $K_6BW_{11}Fe/SiO_2$ e $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$. Houve um decréscimo nos valores de conversão na passagem dos

segundos para os terceiros ciclos; isto é, na presença do catalisador $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$ observou-se 49% de conversão de geraniol no 2º ciclo catalítico, que diminuiu para 40% no 3º ciclo. Algo semelhante aconteceu na presença dos outros dois catalisadores heterogêneos utilizados. No entanto, os valores de regioselectividade para o 2,3-epoxigeraniol não foram muito afectados, mantendo-se acima dos 75% nos dois ciclos efectuados.

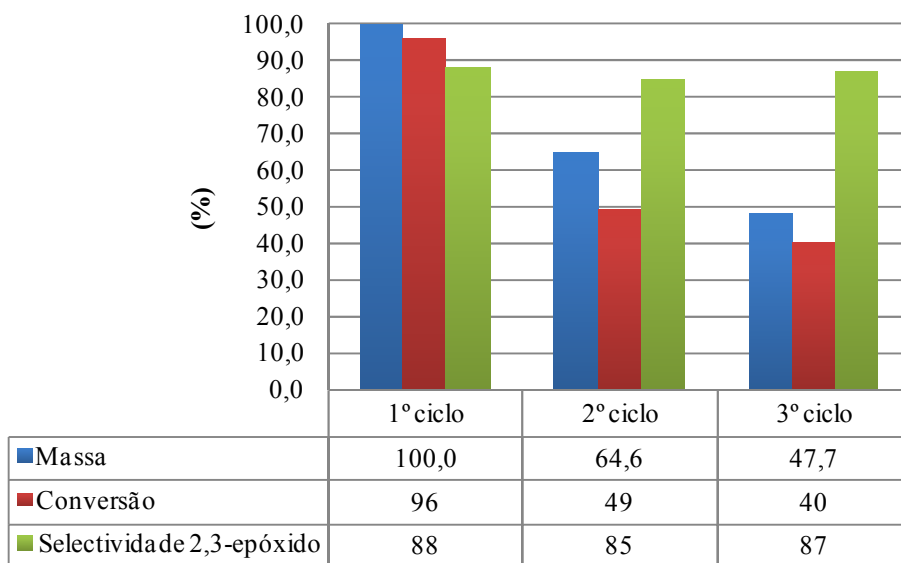


Figura 22 – Reutilização de $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$ na epoxidação de geraniol com H_2O_2 (valores em %).

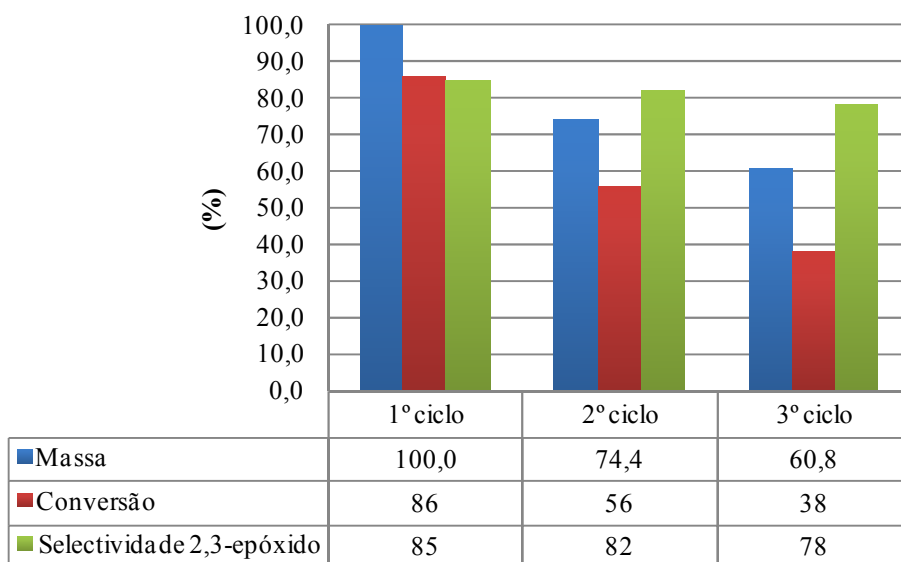


Figura 23 – Reutilização de $K_6BW_{11}Fe/SiO_2$ na epoxidação de geraniol com H_2O_2 (valores em %).

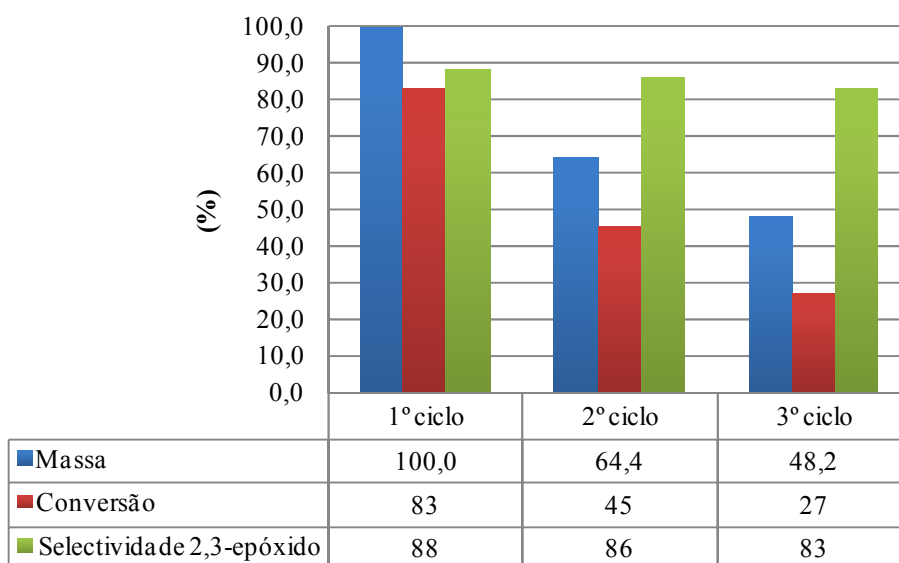


Figura 24 – Reutilização de $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$ na epoxidação de geraniol com H_2O_2 (valores em %).

Este decréscimo nos valores de conversão foi acompanhado por uma perda de massa de catalisador na passagem de um ciclo catalítico para outro. Esta perda influenciou os valores de conversão, chegando a suspeitar-se que os catalisadores poderiam perder a sua actividade catalítica. Assim, os terceiros ciclos foram efectuados nas mesmas proporções experimentais do que os segundos, mas em escalas menores.

Efectuou-se um ensaio que recriasse as escalas experimentais em que os terceiros ciclos foram efectuados, mas utilizando catalisador que nunca fora usado anteriormente em catálise. Assim, efectuou-se uma reacção de epoxidação de geraniol com H_2O_2 na presença de cerca de 10 mg do catalisador $K_4PW_{11}Fe/SiO_2$, observando-se apenas 48% de conversão ao fim de 3 h de reacção. Com este ensaio podemos concluir que, a diminuição da conversão observada dos segundos ciclos catalíticos para os terceiros se deve às escalas menores a que estas reacções foram efectuadas.

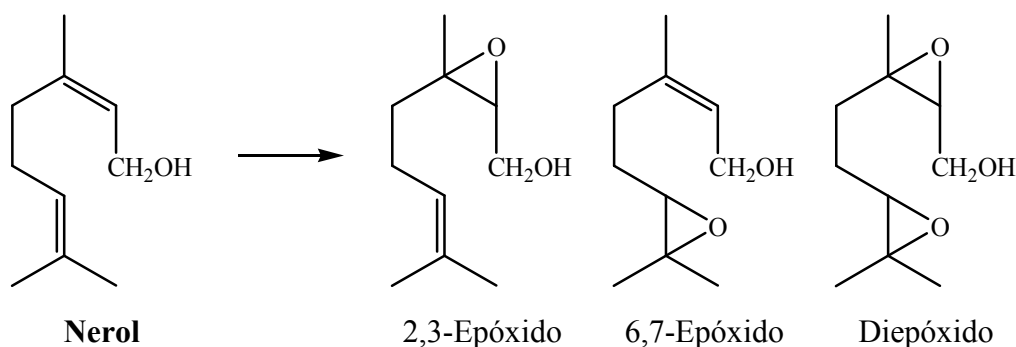
Visto que as reacções de reutilização dos catalisadores heterogéneos foram efectuadas em proporções diferentes relativamente aos primeiros ciclos, os baixos valores de conversão observados nos segundos e terceiros ciclos podem ser devidos à perda de massa de catalisador, mas também à utilização de menor quantidade de H_2O_2 nestas reacções de oxidação.

3.2. OXIDAÇÃO DE NEROL

O nerol é o isómero *cis* do geraniol. Estes dois monoterpenos são substratos muitas vezes utilizados no estudo da regioselectividade associada a um sistema catalítico.

As reacções de epoxidação de nerol com H_2O_2 foram efectuadas nas mesmas condições que as reacções de epoxidação de geraniol. Assim, quantidades catalíticas dos materiais nanoestruturados $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Fe}/\text{SiO}_2$, $\text{K}_6(\text{PW}_9)_2\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$ e $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Mn}/\text{SiO}_2$ foram dispersos em acetonitrilo, tendo sido depois adicionado o substrato e por fim o H_2O_2 (solução aquosa a 30%) numa razão molar oxidante/substrato igual a 3. Estas reacções tiveram lugar à temperatura ambiente e na ausência de luz.

Tal como o geraniol, o nerol foi preferencialmente epoxidado na ligação dupla $\text{C}_2\text{--C}_3$, originando o 2,3-epoxinerol (Esquema 5) como produto principal sob as condições experimentais usadas nestes estudos.



Esquema 5 – Reacção de epoxidação de nerol.

Os resultados catalíticos para a reacção de oxidação de nerol com H_2O_2 apresentados na Tabela 13 são apenas alguns estudos preliminares para 5 h de reacção, que nos permitem demonstrar a versatilidade dos catalisadores heterogéneos sintetizados e estudados anteriormente com o geraniol.

Na ausência de catalisador e na presença do suporte (sílica nanoestruturada) observaram-se apenas 4 e 5%, respectivamente, de conversão de nerol (Tabela 13).

Tabela 13 – Resultados da reacção de oxidação de nerol ao fim de 5 h de reacção.^(a)

Catalisador	Conversão (%)	Selectividade 2,3-Epóxido (%)
Nenhum (CH ₃ CN+nerol+H ₂ O ₂ a 30%)	4	79
Nenhum (SiO ₂ +CH ₃ CN+nerol+H ₂ O ₂ a 30%)	5	81
K ₄ PW ₁₁ Fe/SiO ₂	100	90
K ₆ (PW ₉) ₂ Fe ₄ /SiO ₂	99	92
K ₄ PW ₁₁ Mn/SiO ₂	88	96

^(a) As reacções ocorreram à temperatura ambiente e na ausência de luz, em acetonitrilo (1,8 mL), com 1,2 mmol de substrato e 3,6 mmol de H₂O₂ a 30%, num sistema heterogéneo (25 mg de catalisador).

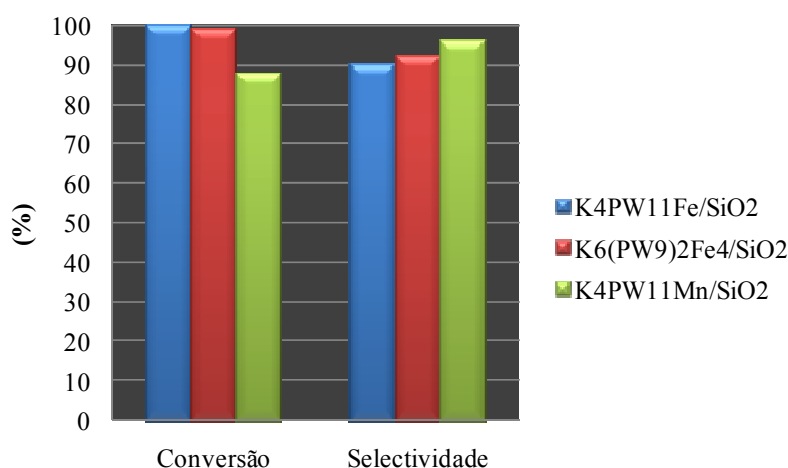


Figura 25 – Valores de conversão e de selectividade para o 2,3-epoxinerol obtidos na reacção de epoxidação de nerol, em sistema heterogéneo (referentes à Tabela 13).

Através do gráfico da Figura 25, verifica-se que os catalisadores heterogéneos de Fe^{III} apresentam, mais uma vez, melhor actividade catalítica do que o catalisador de Mn^{III}. Assim, ao fim de 5 h de reacção na presença dos catalisadores heterogéneos de Fe^{III} praticamente todo o nerol já tinha sido convertido, originando o 2,3-epóxido com cerca de 91% de selectividade, enquanto na presença de K₄PW₁₁Mn/SiO₂ observou-se 88% de conversão com 96% de selectividade para o 2,3-epóxido.

A continuidade do estudo da epoxidação de nerol com H₂O₂ catalisada pelos materiais de POM/SiO₂ passa pela monitorização das reacções ao longo das 5 h e pela reutilização

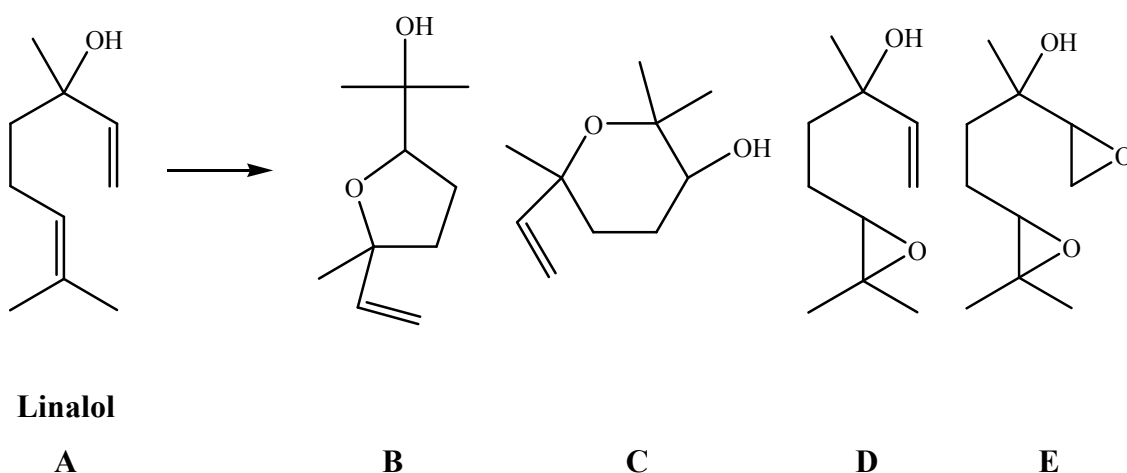
dos catalisadores heterogêneos mais activos em novos ciclos catalíticos. No entanto, são esperados resultados muito semelhantes aos observados para a reacção de oxidação de geraniol pelo H_2O_2 , visto que o geraniol e o nerol apresentam reactividade semelhante como foi observado antes na presença de tungstoboratos do tipo Keggin [9].

3.3. OXIDAÇÃO DE LINALOL

Neste subcapítulo serão apresentados alguns estudos preliminares para a reacção de epoxidação de linalol, usando H_2O_2 como oxidante e na presença dos materiais nanoestruturados suportando POMs como catalisadores.

A reacção de oxidação de linalol com H_2O_2 a 30% e na presença dos seguintes catalisadores heterogêneos: $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Fe}/\text{SiO}_2$, $\text{K}_6(\text{PW}_9)_2\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$ e $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Mn}/\text{SiO}_2$, foi estudada utilizando uma razão molar oxidante/substrato igual a 3, com 25 mg de catalisador, em 1,8 mL de acetonitrilo, a diferentes temperaturas: 80 °C, 60 °C e temperatura ambiente.

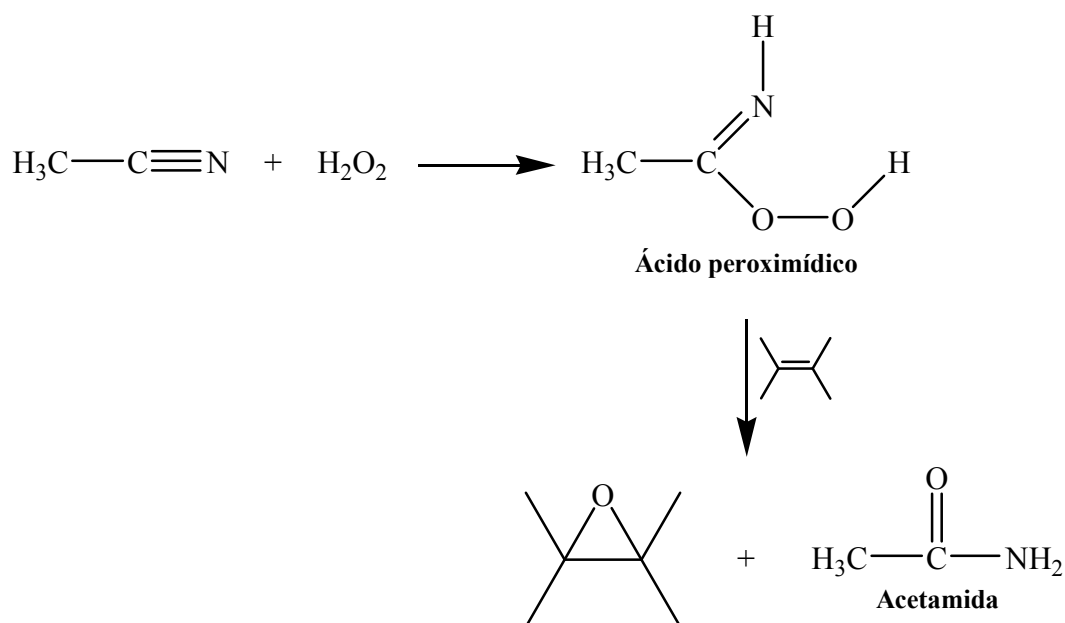
Na presença dos catalisadores de Fe^{III} identificaram-se cinco produtos da reacção de epoxidação de linalol com H_2O_2 : dois éteres cíclicos – um hidroxifurano (**B**) e um hidroxipirano (**C**), o 6,7-monoepóxido (**D**), o diepóxido (**E**) (Esquema 6) e um outro produto que não foi possível identificar por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS).



Esquema 6 – Estrutura dos produtos de oxidação do linalol obtidos com os catalisadores heterogêneos de Fe^{III} .

Na ausência de catalisador e na presença do suporte (sílica nanoestruturada) verificou-se por GC que ocorreu oxidação de linalol nas reacções efectuadas a 80 °C. Com o objectivo de diminuir a contribuição dos brancos para a conversão de linalol, experimentou-se baixar a temperatura das reacções de 80 para 60 °C. No caso do branco, o valor de conversão baixou de 13% nas reacções efectuadas a 80 °C para 5% a 60 °C, enquanto no branco com suporte, apesar do valor de conversão também diminuir, este se manteve elevado, 57% a 80 °C e 29% a 60 °C (Tabela 14).

O ácido peroximídico é formado através da reacção entre o H_2O_2 e o CH_3CN (Esquema 7) e é conhecido pelas suas propriedades epoxidantes [66,67]. Assim, a epoxidação de linalol, observada nos dois brancos, poderá ser provocada pela presença deste ácido. Para além disso, observou-se, por GC, a presença de acetamida (subproduto) nestas duas reacções. Podemos também afirmar que a presença de sílica nanoestruturada no branco com suporte favoreceu, de alguma forma, a formação deste ácido, visto que a quantidade de acetamida formada nesta reacção foi muito superior à quantidade formada no branco.



Esquema 7 – Formação do ácido peroximídico e subsequente epoxidação do alceno, formando-se acetamida como produto secundário.

Tabela 14 – Resultados catalíticos da reacção de oxidação de linalol ao fim de **5 h** de reacção.^(a)

Catalisador	Sistema	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Selectividade (%)			
				B	C	D	E
Nenhum – Branco (CH ₃ CN+linalol+H ₂ O ₂ 30%)	Homo	80	13 ^(b)	55	26	20	0
		60	5 ^(b)	36	33	19	0
		80	57 ^(b)	40	11	26	2
Nenhum – Branco com suporte (SiO ₂ +CH ₃ CN+linalol+H ₂ O ₂ 30%)	Hetero	60	29 ^(b)	19	8	45	0
		80	25	46	13	0	0
		80	87	50	22	1	4
TBA ₄ PW ₁₁ Fe	Homo	60	74	50	22	9	3
		80	53	48	26	0	0
		80	81	46	20	3	4
K ₆ (PW ₉) ₂ Fe ₄ /SiO ₂	Hetero	60	66	41	20	19	2
		80	70	52	26	1	2
		80	2	33	0	53	0
TBA ₄ PW ₁₁ Mn	Homo	60	2	16	0	69	0
		Ambiente	3	42	25	29	0
		Ambiente ^(c)	7	34	15	42	0
K ₄ PW ₁₁ Mn/SiO ₂	Hetero	80	2	16	0	69	0
		Ambiente	3	42	25	29	0
		Ambiente ^(c)	7	34	15	42	0

^(a)As reacções ocorreram com 1,2 mmol de substrato, 3,6 mmol de H₂O₂ a 30%, num sistema heterogéneo (25 mg de catalisador) / homogéneo (12 mg catalisador) em 1,8 mL de CH₃CN, a 80 °C/60 °C/temperatura ambiente; ^(b)Houve formação de acetamida; ^(c)Após 24 h de reacção.

Relativamente aos valores de conversão obtidos na presença dos catalisadores heterogéneos de Fe^{III} , verificou-se que estes são bastante activos cataliticamente na reacção de epoxidação de linalol. De um modo geral, os valores de conversão observados na presença destes dois catalisadores diminuíram com o decréscimo da temperatura das reacções. Na presença do $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Fe}/\text{SiO}_2$ obteve-se 87% de conversão nas reacções efectuadas a 80 °C e 75% a 60 °C e para o $\text{K}_6(\text{PW}_9)_2\text{Fe}_4/\text{SiO}_2$ 81% a 80 °C e 66% a 60 °C, ao fim de 5 h de reacção (Tabela 14).

No caso do catalisador heterogéneo de Mn^{III} , contrariamente ao esperado, a conversão observada foi extremamente baixa quer a 80 °C, quer a 60 °C (2% de conversão). Em condições semelhantes experimentou-se a reacção de epoxidação de linalol na presença de $\text{K}_4\text{PW}_{11}\text{Mn}/\text{SiO}_2$, mas à temperatura ambiente, pelo facto deste catalisador já ter demonstrado actividade catalítica na oxidação de geraniol. Esta tentativa foi infrutífera, visto que a conversão ao fim de 5 h de reacção foi igualmente baixa (3% de conversão) e, mesmo ao fim 24 h de reacção, a evolução foi fraca (7% conversão). Portanto, este material nanoestruturado não apresentou actividade catalítica para esta reacção de epoxidação nas condições experimentadas. Serão necessários outros estudos para poder concluir algo mais sobre a actividade catalítica deste material de POM/SiO_2 , pois como podemos verificar nas reacções efectuadas na presença dos catalisadores de Fe^{III} , a temperatura é um factor importante a ter em conta na reacção de epoxidação de linalol.

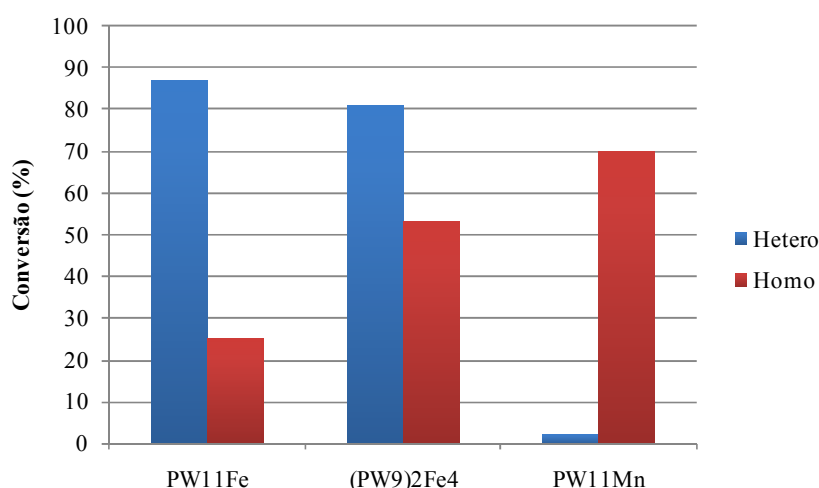


Figura 26 – Valores de conversão obtidos na reacção de epoxidação de linalol a 80 °C, em sistema heterogéneo / homogéneo (referentes à Tabela 14).

Através da Figura 26 é possível comparar os valores de conversão obtidos para a reacção de linalol a 80 °C na presença dos catalisadores heterogéneos de Fe^{III} e Mn^{III} com os seus correspondentes sais de TBA em fase homogénea. Tal como na epoxidação de geraniol, no caso do catalisador K₄PW₁₁Fe/SiO₂ verificou-se uma melhoria muito significativa em relação ao comportamento do seu correspondente sal de TBA em condições homogéneas. O sal de TBA de PW₁₁Fe apresentou apenas 25% de conversão ao fim de 5 h de reacção, enquanto em condições heterogéneas com este anião suportado em sílica atinge-se os 87% de conversão ao fim de 5 h de reacção. Na presença do nanocompósito de K₆(PW₉)₂Fe₄/SiO₂ também se verificou que, em condições heterogéneas, houve maior conversão de linalol do que em fase homogénea com o correspondente sal de TBA deste polianião. Em sistema heterogéneo, obteve-se 81% de conversão de linalol ao fim de 5 h de reacção, enquanto em sistema homogéneo se obteve 53% de conversão deste substrato, para o mesmo tempo de reacção.

No entanto, no caso do catalisador K₄PW₁₁Mn/SiO₂ verifica-se o contrário. Ao fim de 5 h de reacção, em sistema homogéneo, o correspondente sal de TBA originou uma conversão de 70%, superior aos 2% de conversão observados em condições heterogéneas.

Como o catalisador K₄PW₁₁Mn/SiO₂ apresentou tão baixa conversão na epoxidação de linalol, apesar de em fase homogénea este catalisador normalmente ser muito mais activo do que os catalisadores de Fe^{III} neste tipo de reacções oxidativas, efectuaram-se estudos com outros alcenos de forma a tentar identificar o motivo. Assim, testou-se este catalisador na oxidação de *cis*-cicloocteno, 1-octeno, 2-octeno, ciclo-hexeno e 5-hexen-1-ol, usando condições experimentais ajustadas ao substrato utilizado. Em todos estes sistemas catalíticos a performance catalítica deste catalisador foi semelhante à observada na reacção de epoxidação de linalol. Por algum motivo, que não foi descoberto, as temperaturas elevadas às quais foram efectuadas estas reacções de oxidação inibiram a actividade deste catalisador.

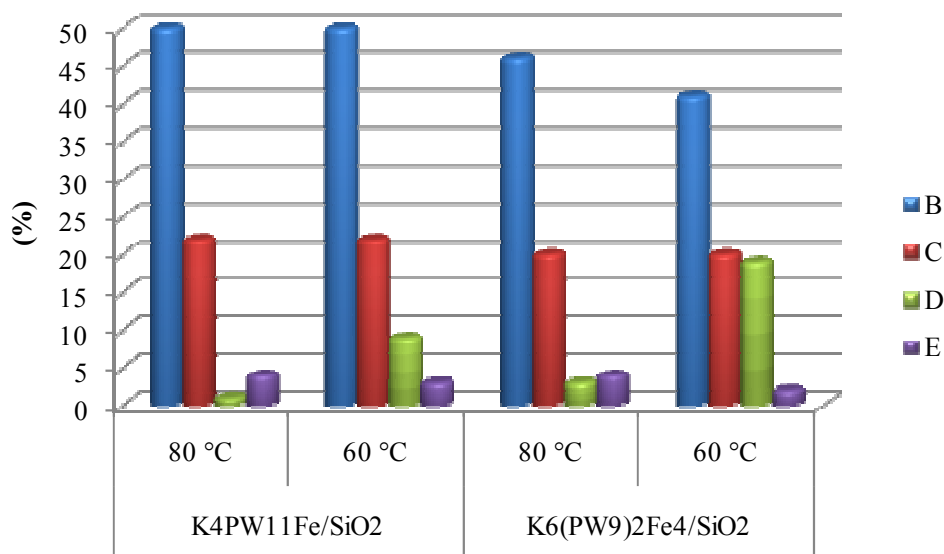


Figura 27 – Valores de selectividade obtidos para a reacção de oxidação de linalol na presença dos catalisadores heterogéneos de Fe^{III} (referentes à Tabela 14).

Como é possível verificar através do gráfico da Figura 27, na presença dos dois catalisadores heterogéneos de Fe^{III}, o produto B foi o produto maioritário, tanto nas reacções efectuadas a 80 °C, como a 60 °C.

Na presença do catalisador K₄PW₁₁Fe/SiO₂ verificou-se que a selectividade para os produtos B e C se manteve quando se baixou a temperatura das reacções. A 60 °C, a formação do monoepóxido aumentou e do diepóxido diminuiu relativamente às reacções efectuadas a 80 °C.

Pelo contrário, na presença do catalisador K₆(PW₉)₂Fe₄/SiO₂ a selectividade piorou quando se baixou a temperatura das reacções. Apesar da formação do diepóxido diminuir ligeiramente e do produto C se ter mantido com a diminuição da temperatura das reacções, houve um aumento na formação do monoepóxido, o que levou a um decréscimo da selectividade para o produto B. Comparativamente com o catalisador heterogéneo do tipo Keggin, este catalisador do tipo sanduíche promove a formação do monoepóxido.

Conclusões

Neste trabalho experimental prepararam-se pela primeira vez e caracterizaram-se nanocompósitos de sílica contendo POMs do tipo Keggin e do tipo sanduíche substituídos por metais de transição. Os materiais nanoestruturados foram sintetizados num sistema de micelas invertidas que originou partículas nanométricas esféricas, com diâmetros entre 25 e 35 nm. Através dos estudos destes nanocompósitos por espectroscopia de FT-IR verificou-se que o POM e a sílica apresentam bandas características na mesma região do espectro, tornando difícil a caracterização dos nanocompósitos POM/SiO₂. Assim, no espectro destes materiais apenas a banda característica dos POMs relativa à vibração $\nu_{as}(W-O_b-W)$ é visível, estando o restante espectro dominado pelas bandas intensas da sílica. No entanto, através da espectroscopia de FT-Raman foi possível verificar que os POMs ficaram imobilizados nas nanopartículas de sílica (não aparentando terem sofrido alterações ao nível estrutural), já que a sílica apresenta um sinal de Raman muito fraco. A morfologia dos materiais de POM/SiO₂ foi caracterizada por microscopia electrónica de transmissão. Verificou-se que, na presença de alguns dos polioxotungstatos utilizados, se formaram estruturas do tipo *core-shell*, ou seja, em que o POM ficou encapsulado pela sílica, enquanto noutros casos se verificou que este se encontrava disperso pelas nanopartículas. Através de microscopia electrónica de varrimento tentou verificar-se se o POM nestes casos estaria à superfície das nanopartículas. No entanto, esta tentativa foi infrutífera, visto que todas as nanopartículas observadas em comparação com a sílica nanoestruturada (não contendo POM) pareciam idênticas.

Os nanocompósitos sintetizados foram testados como catalisadores heterogéneos na epoxidação de monoterpenos com H₂O₂. O catalisador que apresentou melhor actividade catalítica para a epoxidação dos três substratos estudados foi o K₄PW₁₁Fe/SiO₂, com 96% de conversão de geraniol ao fim de 3 h de reacção e com 100% de conversão de nerol ao fim de 5 h de reacção, ambos à temperatura ambiente, ou com 87% de conversão de linalol ao fim de 5 h de reacção, mas a 80 °C. Estes resultados foram um pouco surpreendentes, visto que em geral, em condições homogéneas, este POM de Fe^{III} não é muito eficiente em reacções de epoxidação.

Os catalisadores K₆(PW₉)₂Fe₄/SiO₂, K₆BW₁₁Fe/SiO₂ e K₄PW₁₁Mn/SiO₂ também foram bastante eficientes na epoxidação de geraniol pelo H₂O₂. Os materiais suportando tungstossilicatos do tipo Keggin foram os menos activos nesta reacção de epoxidação.

É de referir que os ensaios em catálise heterogénea costumam demorar 24 / 48 h ou mais, enquanto as reacções de epoxidação realizadas na presença destes catalisadores

heterogéneos não foram além das 3 / 5 h de reacção, obtendo-se em alguns casos conversões elevadas.

Relativamente aos estudos de recuperação e reutilização dos catalisadores heterogéneos, estes apenas foram efectuados na presença dos catalisadores que foram mais activos nos primeiros ciclos catalíticos para a reacção de epoxidação de geraniol. Os estudos do catalisador $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$ recuperado, após o 1º ciclo catalítico, por espectroscopia de FT-IR e em ensaios de lixiviação, levam-nos a supor que possa haver uma lixiviação parcial do POM para a solução durante o ensaio de catálise. No entanto, por microscopia electrónica de transmissão, a morfologia deste nanocompósito antes e depois da catálise parece idêntica, observando-se a mesma distribuição de POM na sílica.

Os nanocompósitos $K_6(PW_9)_2Fe_4/SiO_2$ e $K_4PW_{11}Mn/SiO_2$ também foram bastante eficientes na reacção de epoxidação de nerol com H_2O_2 . Os estudos efectuados para esta reacção são apenas preliminares, uma vez que foram feitos tendo como base os resultados do geraniol e partindo do princípio que estes dois substratos apresentam reactividades idênticas. Serão necessários outros estudos no futuro.

O linalol foi também utilizado por apresentar uma estrutura idêntica ao geraniol, mas necessita de temperatura elevada para sofrer oxidação. Os catalisadores testados na reacção de epoxidação de linalol foram eficientes, com excepção do catalisador heterogéneo de Mn^{III} , o qual não catalisou esta reacção nem outras reacções de oxidação efectuadas a 80 °C, mas com substratos diferentes. Tal como o nerol, os estudos efectuados com o linalol são apenas preliminares, não tendo sido efectuados ensaios de recuperação e reutilização dos catalisadores utilizados para esta reacção de epoxidação.

5

Parte experimental

No presente capítulo serão descritos os procedimentos experimentais utilizados na síntese dos nanocompósitos de POM/SiO₂ e no estudo das reacções de oxidação de geraniol, nerol e linalol com H₂O₂.

5.1. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS DE POM/SiO₂

As sínteses dos sais de potássio dos polioxotungstatos utilizados na preparação dos nanocompósitos de POM/SiO₂ foram efectuadas com base em procedimentos publicados na literatura (Tabela 15), pelo que não serão descritas nesta dissertação.

Tabela 15 – POMs utilizados na preparação dos nanocompósitos de POM/SiO₂.

	POM	Ref.
Tungstofosfatos	K ₄ [PW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉].8H ₂ O	[54,57]
	K ₄ [PW ₁₁ Mn(H ₂ O)O ₃₉]*	[54]
	K ₆ [(PW ₉ O ₃₄) ₂ Fe ₄ (H ₂ O) ₂].29H ₂ O	[37]
Tungstossilicatos	K ₅ [SiW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉].7H ₂ O	[55,57]
	K ₆ H[SiW ₉ O ₃₇ {Fe(H ₂ O)} ₃].22H ₂ O	[36]
Tungstoboratos	K ₆ [BW ₁₁ Fe(H ₂ O)O ₃₉].11H ₂ O	[56,57]

*Não se efectuou análise termogravimétrica deste composto.

O procedimento seguido para suportar os POMs nas nanopartículas de sílica foi adaptado do método descrito na literatura [38].

Preparou-se uma microemulsão contendo 2,38 g de triton X-100, 1,88 g de 1-octanol, 7,25 g de ciclo-hexano, 233 µL de TEOS e 60 mg de POM dissolvido em 1,16 mL de H₂O. Outra microemulsão contendo 2,38 g de triton X-100, 1,88 g de 1-octanol, 7,25 g de ciclo-hexano e 233 µL de NH₃ a 25% foi também preparada. Após serem submetidas a agitação vigorosa durante 30 min, misturaram-se as duas microemulsões e a mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente durante 48 h. Após este tempo, adicionou-se cerca de 25 mL de acetona, tendo-se obtido um precipitado. Deixou-se a mistura em repouso durante 24 h. Após este período, o sólido obtido foi centrifugado, lavado três vezes com etanol e uma mistura etanol:H₂O (4:1 V/V) e seco num exsiccador sob vácuo.

5.2. REACÇÕES DE OXIDAÇÃO

Os produtos das reacções de oxidação estudadas neste trabalho experimental e o substrato que não reagiu foram quantificados por GC e identificados por comparação com os tempos de retenção obtidos por GC num trabalho anterior [28]. A percentagem de cada um dos componentes foi estimada directamente através da área dos picos obtidos no cromatograma. Cada reacção, para todos os catalisadores, foi realizada pelo menos duas vezes. Assim, os resultados apresentados são valores médios obtidos com pelo menos dois resultados concordantes.

5.2.1. Epoxidação de geraniol

A reacção de epoxidação de geraniol foi efectuada por adaptação de um procedimento descrito na literatura [9].

Num reactor fechado colocaram-se cerca de 25 mg de catalisador, 1,2 mmol de geraniol, 3,6 mmol de H_2O_2 (solução aquosa a 30%) e 1,8 mL de acetonitrilo. A reacção decorreu sob agitação constante, à temperatura ambiente e protegida da luz. Em intervalos regulares, centrifugou-se a mistura reaccional, retirou-se uma alíquota de 1 μL do sobrenadante com uma microsseringa e injectou-se directamente no cromatógrafo gasoso. No fim das reacções centrifugou-se a mistura reaccional e recuperou-se o catalisador heterogéneo, o qual foi lavado com etanol ou acetonitrilo e seco num exsiccador sob vácuo.

As condições usadas na análise por GC foram as seguintes:

Temperatura inicial: 100 °C;

Velocidade do aumento de temperatura: 5 °C/min;

Temperatura intermédia: 150 °C;

Velocidade do aumento de temperatura: 15 °C/min;

Temperatura final e subsequente período isotérmico: 220 °C durante 2 min;

Temperatura do detector: 250 °C;

Temperatura do injector: 250 °C.

5.2.1.1.Reutilização dos catalisadores heterogéneos

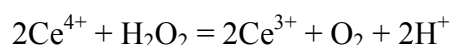
Na epoxidação de geraniol com H_2O_2 , os catalisadores heterogéneos recuperados foram reutilizados em dois novos ciclos catalíticos. Estas reacções de reutilização ocorreram numa razão molar oxidante/substrato igual a 2, com condições experimentais ajustadas à massa de sólido recuperado. A análise por GC foi efectuada apenas no final de cada reacção.

5.2.1.2.Quantificação do H_2O_2

A quantificação do H_2O_2 ainda presente em solução no final de cada reacção de epoxidação de geraniol foi feita por titulação com uma solução aquosa de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 M, usando ferroína como indicador [68].

Para preparar a solução de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 M dissolveu-se cerca de 16 g de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ em 28,0 mL de uma mistura de H_2SO_4 e água 1:1 (V/V), agitou-se com ligeiro aquecimento e foi-se adicionando água até completa dissolução do sal. Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente, transferiu-se para um balão volumétrico de 500,00 mL e perfez-se este volume adicionando água. Esta solução foi padronizada com uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M. Em cada ensaio de titulação usou-se uma solução preparada a partir de 25,00 mL da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M e 25,0 mL de uma solução de H_2SO_4 0,5 M.

Uma alíquota da solução sobrenadante da mistura reaccional depois de centrifugada, previamente pesada num *eppendorf*, foi adicionada a 150,0 mL da solução de H_2SO_4 1 M, com uma gota de ferroína. Esta solução foi depois titulada com a solução padronizada de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 M e a zona de viragem foi indicada pelo aparecimento de uma ténue cor azul. A reacção envolvida é:



A percentagem em massa de peróxido, $\%\text{H}_2\text{O}_2$, presente em solução no tempo t de cada reacção de oxidação foi calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\%H_2O_{2, t} = \frac{V_t \times [Ce^{4+}] \times 17,01}{10 \times m_t}$$

Onde, V_t = volume de solução de $Ce(SO_4)_2$ gasto na titulação de uma alíquota retirada no tempo t de uma reacção, em mL; $[Ce^{4+}]$ = concentração da solução de $Ce(SO_4)_2$, em mol/dm³; e m_t = massa pesada dessa alíquota, em g.

Tendo em conta a quantidade de H_2O_2 adicionado inicialmente, a expressão seguinte traduz a quantidade de peróxido relativamente à quantidade de H_2O_2 inicial:

$$\%HP = \frac{\%H_2O_{2, t}}{\%H_2O_{2, i}} = \frac{V_t \times m_i}{V_i \times m_t}$$

Onde, V_i = volume de solução de $Ce(SO_4)_2$ gasto na titulação de uma alíquota retirada no início da reacção, em mL; e m_i = massa pesada dessa alíquota, em g.

A percentagem de H_2O_2 consumido é calculada a partir de: $100 - \%HP$.

5.2.2.Epoxidação de nerol

No estudo da reacção de epoxidação de nerol utilizaram-se as mesmas condições reaccionais descritas anteriormente para o geraniol. A principal diferença foi a análise por GC, que neste caso só foi efectuada no final de cada reacção. Assim, centrifugou-se a mistura reaccional, retirou-se uma alíquota de 1 µL do sobrenadante com uma microseringa e injectou-se directamente no GC. O catalisador heterogéneo recuperado foi lavado com etanol ou acetonitrilo e seco num exsiccador sob vácuo.

As condições usadas na análise por GC foram as mesmas que no estudo da reacção de epoxidação de geraniol.

5.2.3. Epoxidação de linalol

Na reacção de epoxidação de linalol dispersou-se 25 mg de catalisador em 1,8 mL de CH₃CN num reactor fechado. A esta suspensão adicionou-se 1,2 mmol de substrato e 3,6 mmol de H₂O₂ a 30%. A mistura reaccional resultante foi aquecida a 80 °C ou a 60 °C sob agitação constante. No final de cada reacção, centrifugou-se a mistura reaccional, retirou-se uma alíquota de 1 µL do sobrenadante com uma microsseringa e injectou-se directamente no GC. O catalisador heterogéneo recuperado foi lavado com etanol ou acetonitrilo e seco num exsiccador sob vácuo.

As condições usadas na análise por GC foram as seguintes:

Temperatura inicial e subsequente período isotérmico: 95 °C durante 1 min;

Velocidade do aumento de temperatura: 1,5 °C/min;

Temperatura intermédia: 110 °C;

Velocidade do aumento de temperatura: 30 °C/min;

Temperatura final: 220 °C;

Temperatura do detector: 250 °C;

Temperatura do injector: 250 °C.

5.3. INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODOS

▪ **Espectrometria de ICP:** as análises químicas dos elementos K, P, Fe, Mn, W e Si por ICP foram efectuadas num espectrómetro Jobin Yvon 70 plus, no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. Para efectuar as análises dos materiais de POM/SiO₂ foi necessário digeri-los com uma mistura de ácidos para garantir que todos os elementos analisados se encontravam em solução aquando da sua análise. Para isso, as soluções foram preparadas por adição de 3,00 mL de HNO₃ a cerca de 10 mg de amostra e visto que todas as amostras continham W foi necessário adicionar 0,100 mL de HF. A mistura foi sujeita a aquecimento num forno de microondas. Se a amostra não digerir, adiciona-se 1,00 mL de HCl e aquece-se novamente a mistura no microondas. Perfez-se o volume total de 100,00 mL com adição de água ultra pura.

▪**Termogravimetria:** as análises termogravimétricas foram efectuadas em atmosfera de ar, utilizando-se uma balança TGA-50 Shimadzu. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 10,0 °C/min. Os valores de perda de massa total foram calculados a partir das análises termogravimétricas obtidas até 800 °C, admitindo-se que os POMs se decompõem numa mistura de óxidos.

▪**Espectroscopia de FT-IR:** os espectros de IV foram adquiridos em pastilhas de KBr, na gama de números de onda de 250 a 4000 cm^{-1} , usando uma resolução de 2 cm^{-1} e 64 *scans*. O aparelho usado foi um espectrómetro com transformadas de Fourier, Mattson 7000.

▪**Espectroscopia de FT-Raman:** os espectros de Raman foram registados utilizando um espectrómetro com transformadas de Fourier, Brüker RFS100/S (laser Nd:YAG, excitação de 1064 nm) numa gama de varrimento de 50-4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e com número de *scans* e potência variáveis consoante o composto.

▪**Microscopia electrónica de varrimento:** as imagens de SEM foram obtidas usando um microscópio electrónico de varrimento HR-FESEM Hitachi SU-70 operando a 2 kV. A preparação das amostras consistiu em colar os materiais de POM/SiO₂ com cola de carbono, num suporte de alumínio. Algumas amostras foram previamente depositadas com carbono (usando um evaporador de carbono).

▪**Microscopia electrónica de transmissão:** as imagens de TEM foram realizadas num microscópio electrónico de transmissão Hitachi H9000 operando a 100-460 kV. A preparação das amostras consistiu em preparar uma suspensão do material de POM/SiO₂ em etanol e mergulhar uma grelha de cobre revestida com filme de carbono amorfo nessa suspensão, deixando o solvente evaporar antes da análise.

▪**Cromatografia gasosa:** a quantificação dos compostos orgânicos voláteis por GC foi efectuada num cromatógrafo de gás Varian Star 3900, equipado com um detector de ionização de chama (FID). O gás de arraste usado foi o hélio (30 cm/s). A coluna capilar de fase líquida utilizada foi uma Chrompack CP-Sil 8 CB, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme.

Bibliografia

1. J.L.F. Monteiro, C.O. Veloso, Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals, *Top. Catal.* 27 (2004) 169.
2. P. Mäki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, D.Y. Murzin, Recent Progress in Synthesis of Fine and Specialty Chemicals from Wood and Other Biomass by Heterogeneous Catalytic Processes, *Catal. Rev.* 49 (2007) 197.
3. P. Gallezot, Catalytic routes from renewables to fine chemicals, *Catal. Today* 121 (2007) 76.
4. A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411.
5. A.J.D. Silvestre, A. Gandini, em *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, M.N. Belgacem, A. Gandini (Eds.), Elsevier (2008) 17.
6. E. Breitmaier, *Terpenes – Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*, Wiley-VCH (2006) 10.
7. R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4ª edição, Wiley-InterScience 17 (1996) 603.
8. R.R.L. Martins, M.G.P.M.S. Neves, A.J.D. Silvestre, M.M.Q. Simões, A.M.S. Silva, A.C. Tomé, J.A.S. Cavaleiro, P. Tagliatesta, C. Crestini, Oxidation of unsaturated monoterpenes with hydrogen peroxide catalysed by manganese(III) porphyrin complexes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 172 (2001) 33.
9. I.C.M.S. Santos, M.M.Q. Simões, M.M.M.S. Pereira, R.R.L. Martins, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, A.M.V. Cavaleiro, Oxidation of monoterpenes with hydrogen peroxide catalysed by Keggin-type tungstoborates, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 195 (2003) 253.
10. I.C.M.S. Santos, S.L.H. Rebelo, M.S.S. Balula, R.R.L. Martins, M.M.M.S. Pereira, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, A.M.V. Cavaleiro, Association of Keggin-type anions with cationic *meso*-substituted porphyrins: synthesis, characterization and oxidative catalytic studies, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 231 (2005) 35.
11. M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, Metalloporphyrins as Catalysts in the Oxidation of Terpenes, *Jordan J. Chem.* 1 (2006) 1.
12. I.C.M.S. Santos, F.A.A. Paz, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, J. Klinowski, A.M.V. Cavaleiro, Catalytic homogeneous oxyfunctionalization with hydrogen peroxide in the presence of a peroxotungstate, *Appl. Catal., A* 351 (2008) 166.
13. N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1944.
14. R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide, *Chem. Commun.* (2003) 1977.
15. M. Beller, The Current Status and Future Trends in Oxidation Chemistry, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 107.
16. R.A. Sheldon, E factors, green chemistry and catalysis: an odyssey, *Chem. Commun.* (2008) 3352.
17. C.L. Hill, C.M. Prosser-McCartha, Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 407.
18. C.W. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, RSC (1999).

19. H.L. Xie, Y.X. Fan, C.H. Zhou, Z.X. Du, E.Z. Min, Z.H. Ge, X.N. Li, A Review on Heterogeneous Solid Catalysts and Related Catalytic Mechanisms for Epoxidation of Olefins with H₂O₂, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 22 (2008) 25.
20. R. Neumann, em *Progress in Inorganic Chemistry*, K.D. Karlin (Ed.), John Wiley & Sons 47 (1998) 317.
21. F. Bigi, A. Corradini, C. Quarantelli, G. Sartori, Silica-bound decatungstates as heterogeneous catalysts for H₂O₂ activation in selective sulfide oxidation, *J. Catal.* 250 (2007) 222.
22. D.C. Bailey, S.H. Langer, Immobilized Transition-Metal Carbonyls and Related Catalysts, *Chem. Rev.* 81 (1981) 109.
23. R. Neumann, D. Juwiler, Oxidations with Hydrogen Peroxide Catalysed by the [WZnMn(II)₂(ZnW₉O₃₄)₂]¹²⁻ Polyoxometalate, *Tetrahedron* 52 (1996) 8781.
24. R. Neumann, A.M. Khenkin, D. Juwiler, H. Miller, M. Gara, Catalytic oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by ‘sandwich’ type transition metal substituted polyoxometalates, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 117 (1997) 169.
25. W. Adam, P.L. Alsters, R. Neumann, C.R. Saha-Möller, D. Sloboda-Rozner, R. Zhang, A Highly Chemoselective, Diastereoselective, and Regioselective Epoxidation of Chiral Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide, Catalyzed by Sandwich-Type Polyoxometalates: Enhancement of Reactivity and Control of Selectivity by the Hydroxy Group through Metal-Alcoholate Bonding, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 1721.
26. M.M.Q. Simões, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro (2000).
27. M.S.S. Balula, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro (2004).
28. I.C.M.S.S. Vieira, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro (2005).
29. K.B. Sharpless, The discovery of the asymmetric epoxidation, *Chem. Brit.* (1986) 38.
30. T. Katsuki, em *Transition Metals for Organic Synthesis – Building Blocks and Fine Chemicals*, M. Beller, C. Bolm (Eds.), Wiley-VCH 2 (1998) 261.
31. S. Sakaguchi, Y. Nishiyama, Y. Ishii, Selective Oxidation of Monoterpenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Peroxotungstophosphate (PCWP), *J. Org. Chem.* 61 (1996) 5307.
32. M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag (1983).
33. A.M.V. Cavaleiro, J.D.P. Jesus, H.I.S. Nogueira, em *Molecular Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raithby (Eds.), Wiley-VCH 1 (1999) 444.
34. J. Gamelas, A. Cavaleiro, I. Santos, M.S. Balula, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* 90 (2003) 45.
35. G. Hervé, A. Tézé, Study of α - and β -Enneatungstosilicates and -germanates, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2115.
36. J. Liu, F. Ortéga, P. Sethuraman, D.E. Katsoulis, C.E. Costello, M.T. Pope, Trimetallo Derivatives of Lacunary 9-Tungstosilicate Heteropolyanions. Part 1. Synthesis and Characterization, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992) 1901.
37. I.C.M.S. Santos, J.A.F. Gamelas, M.S.S. Balula, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, A.M.V. Cavaleiro, Sandwich-type tungstophosphates in the catalytic oxidation of cycloalkanes with hydrogen peroxide, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 262 (2007) 41.

38. M.S.S. Balula, H.I.S. Nogueira, A.M.V. Cavaleiro, New Polyoxotungstates with Ln(III) and Co(II) and their Immobilization in Silica Particles, *Mater. Sci. Forum* 514-516 (2006) 1206.
39. Z. Ye, M. Tan, G. Wang, J. Yuan, Novel fluorescent europium chelate-doped silica nanoparticles: preparation, characterization and time-resolved fluorometric application, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 851.
40. A.B.D. Nandiyanto, S.-G. Kim, F. Iskandar, K. Okuyama, Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters, *Microporous Mesoporous Mater.* 120 (2009) 447.
41. S. Santra, R. Tapecc, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebard, W. Tan, Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of Nonionic Surfactants, *Langmuir* 17 (2001) 2900.
42. T. Li, J. Moon, A.A. Morrone, J.J. Mecholsky, D.R. Talham, J.H. Adair, Preparation of Ag/SiO₂ Nanosize Composites by a Reverse Micelle and Sol-Gel Technique, *Langmuir* 15 (1999) 4328.
43. H. Hamidi, E. Shams, B. Yadollahi, F.K. Esfahani, Fabrication of carbon paste electrode containing [PFeW₁₁O₃₉]⁴⁻ polyoxoanion supported on modified amorphous silica gel and its electrocatalytic activity for H₂O₂ reduction, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3495.
44. L. Chen, K. Zhu, L.-H. Bi, A. Suchopar, M. Reicke, G. Mathys, H. Jaensch, U. Kortz, R.M. Richards, Solvent-Free Aerobic Oxidation of *n*-Alkane by Iron(III)-Substituted Polyoxotungstates Immobilized on SBA-15, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 8457.
45. N.V. Maksimchuk, M.S. Melgunov, Y.A. Chesalov, J. Mrowiec-Bialon, A.B. Jarzebski, O.A. Kholdeeva, Aerobic oxidations of α -pinene over cobalt-substituted polyoxometalate supported on amino-modified mesoporous silicates, *J. Catal.* 246 (2007) 241.
46. J.A.F. Gamelas, D.V. Evtuguin, A.P. Esculcas, Transition metal substituted polyoxometalates supported on amine-functionalized silica, *Transition Met. Chem.* 32 (2007) 1061.
47. L. Li, C. Liu, A. Geng, C. Jiang, Y. Guo, C. Hu, Preparation, characterization and photocatalytic applications of amine-functionalized mesoporous silica impregnated with transition-metal-monosubstituted polyoxometalates, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 319.
48. O.A. Kholdeeva, M.P. Vanina, M.N. Timofeeva, R.I. Maksimovskaya, T.A. Trubitsina, M.S. Melgunov, E.B. Burgina, J. Mrowiec-Bialon, A.B. Jarzebski, C.L. Hill, Co-containing polyoxometalate-based heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions, *J. Catal.* 226 (2004) 363.
49. N.M. Okun, T.M. Anderson, C.L. Hill, Polyoxometalates on cationic silica Highly selective and efficient O₂/air-based oxidation of 2-chloroethyl ethyl sulfide at ambient temperature, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 197 (2003) 283.
50. Y. Guo, C. Hu, C. Jiang, Y. Yang, S. Jiang, X. Li, E. Wang, Preparation and heterogeneous photocatalytic behaviors of the surface-modified porous silica materials impregnated with monosubstituted keggins, *J. Catal.* 217 (2003) 141.
51. Y. Guo, Y. Yang, C. Hu, C. Guo, E. Wang, Y. Zou, S. Feng, Preparation, characterization and photochemical properties of ordered macroporous hybrid silica materials based on monovacant Keggin-type polyoxometalates, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3046.

52. B.J.S. Johnson, A. Stein, Surface Modification of Mesoporous, Macroporous, and Amorphous Silica with Catalytically Active Polyoxometalate Clusters, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 801.
53. <http://www.solgel.com> consultado em 18/06/2009.
54. C.M. Tourné, G.F. Tourné, S.A. Malik, T.J.R. Weakley, Triheteropolyanions containing copper(II), manganese(II), or manganese(III), *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 3875.
55. A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Syn.* 27 (1990) 85.
56. A. Tézé, M. Michelon, G. Hervé, Syntheses and Structures of the Tungstoborate Anions, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 505.
57. F. Zonnevijlle, C.M. Tourné, G.F. Tourné, Preparation and Characterization of Iron(III)- and Rhodium(III)-Containing Heteropolytungstates. Identification of Novel Oxo-Bridged Iron(III) Dimers, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2751.
58. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion-Anion Interactions in Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 207.
59. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, Spectres infrarouge et Raman des isomères α des hétéropolyanions 11 et 9-tungstosilicates, métalli-11-tungstosilicates et tungstomolybdosilicates, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série C* 278 (1974) 857.
60. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, Metal Complexes of Heteropolyanions α - $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}^{n-}$ with $\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}$ or P^{V} and $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$ or W^{VI} : Study of Structural Modifications of Ligand by Infrared and Raman Spectrometry, *J. Chem. Res. (S)* (1977) 46.
61. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, Spectres i.r. et Raman d'hétéropolyanions α - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ de structure de type Keggin ($\text{X} = \text{B}^{\text{III}}$, Si^{IV} , Ge^{IV} , P^{V} , As^{V} et $\text{M} = \text{W}^{\text{VI}}$ et Mo^{VI}), *Spectrochim. Acta, Part A* 32 (1976) 587.
62. L. Meng, X.-P. Zhan, M. Wang, J.-F. Liu, Synthesis, ^{183}W NMR spectroscopic characterization and properties of trisubstituted heteropolytungstates containing Group 3A elements, *Polyhedron* 20 (2001) 881.
63. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B – Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Wiley-InterScience (1997).
64. P.C.R. Soares-Santos, H.I.S. Nogueira, V. Félix, M.G.B. Drew, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, T. Trindade, Novel Lanthanide Luminescent Materials Based on Complexes of 3-Hydroxypicolinic Acid and Silica Nanoparticles, *Chem. Mater.* 15 (2003) 100.
65. N.V. Maksimchuk, M.N. Timofeeva, M.S. Melgunov, A.N. Shmakov, Y.A. Chesalov, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, Heterogeneous selective oxidation catalysts based on coordination polymer MIL-101 and transition metal-substituted polyoxometalates, *J. Catal.* 257 (2008) 315.
66. L.A. Arias, S. Adkins, C.J. Nagel, R.D. Bach, Epoxidation of Alkenes with Trichloroacetonitrile/Hydrogen Peroxide in a Neutral Biphasic Solvent System, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 888.

67. M. Igarashi, H. Midorikawa, Epoxidation of Alkylidenecyanoacetic Esters with Hydrogen Peroxide and Related Reactions, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 3399.
68. A.I. Vogel, *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*, 3ª edição, Longmans (1961) 325.